

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC971 U.S. PTO
09/845322
05/01/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 5月 1日

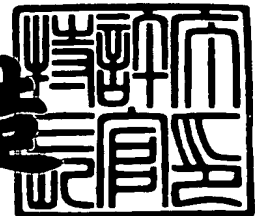
出 願 番 号
Application Number: 特願2000-132642

出 願 人
Applicant (s): 富士写真フイルム株式会社

2001年 4月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3026227

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-00032

【提出日】 平成12年 5月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 森 信文

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 原田 明憲

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 鷲巣 信太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像記録装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光感熱記録材料を収納する収納部と、該収納部から供給された感光感熱記録材料を露光して潜像を記録する光記録部と、加熱により潜像を現像する加熱現像部と、光を照射して現像された画像を定着する光定着部と、を含む画像記録装置。

【請求項2】 前記光記録部は、300～1100nmの波長範囲から選択された少なくとも一波長に最大強度を有する記録光で潜像を記録する請求項1に記載の画像記録装置。

【請求項3】 前記記録光の感光感熱記録材料面上の最大照射エネルギーを0.01～50mJ/cm²とした請求項2に記載の画像記録装置。

【請求項4】 前記加熱現像部は、50～200℃の加熱温度で現像する請求項1～3のいずれか1項に記載の画像記録装置。

【請求項5】 前記光定着部は、10000～50000000ルクスの照度を得られる強度の光で定着する請求項1～4のいずれか1項に記載の画像記録装置。

【請求項6】 前記加熱現像部は、加熱温度の設定温度に対する変動幅が±5℃以内となるように加熱する請求項1～5のいずれか1項に記載の画像記録装置。

【請求項7】 前記感光感熱記録材料が、
熱応答性マイクロカプセルに内包された発色成分Aと、
該熱応答性マイクロカプセル外部に在って、少なくとも、同一分子内に重合性基と前記発色成分Aと反応して発色する部位とを有する実質的に無色の化合物Bと、光重合開始剤と、を含む光重合性組成物と、
を含有する感光感熱記録層を設けた感光感熱記録材料である請求項1～6のいずれか1項に記載の画像記録装置。

【請求項8】 前記感光感熱記録材料が、
熱応答性マイクロカプセルに内包された発色成分Aと、

該熱応答性マイクロカプセル外部に在って、少なくとも、前記発色成分 A と反応して発色する実質的に無色の化合物 C と、光重合性化合物 D と、光重合開始剤と、を含む光重合性組成物と、

を含有する感光感熱記録層を設けた感光感熱記録材料である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の画像記録装置。

【請求項 9】前記感光感熱記録材料が、

熱応答性マイクロカプセルに内包された前記発色成分 A と反応して発色する実質的に無色の化合物 C と、

該熱応答性マイクロカプセル外部に在って、少なくとも、発色成分 A と、光重合性化合物 D と、光重合開始剤と、を含む光重合性組成物と、を含む感光感熱記録層を備えた感光感熱記録材料である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の画像記録装置。

【請求項 1 0】前記感光感熱記録材料が、

熱応答性マイクロカプセルに内包された酸化体前駆体 E と、該熱応答性マイクロカプセル外部に在って前記酸化体前駆体 E と反応して酸化体 F を生成する活性化剤 G、及び該酸化体 F とカップリング反応して色素を形成する色素形成カプラー H を含む感光感熱記録層であって、光照射により被照射部分が硬化する光硬化性の感光感熱記録層を備えた感光感熱記録材料である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の画像記録装置。

【請求項 1 1】前記感光感熱記録材料が、

熱応答性マイクロカプセルに外部に在る酸化体前駆体 E と、該熱応答性マイクロカプセルに内包された前記酸化体前駆体 E と反応して酸化体 F を生成する活性化剤 G、及び該酸化体 F とカップリング反応して色素を形成する色素形成カプラー H を含む感光感熱記録層であって、光照射により被照射部分が硬化する光硬化性の感光感熱記録層を備えた感光感熱記録材料である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の画像記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像記録装置に係り、より詳しくは、感光感熱記録材料を用いて画像を記録する画像記録装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

銀塩写真に代表される従来の光記録システムでは、ネガフィルムやポジフィルム等のフィルムを用いて撮影を行い、現像後のフィルムに記録された画像情報を光学的に印画紙に焼き付け、処理液で処理することでプリントを得ている。いわゆるカラーネガでは、通常、青光を露光してイエロー色素画像を形成する層、緑光を露光してマゼンタ色素画像を形成する層、及び赤光を露光してシアン色素画像を形成する層を含み、現像処理の際に潜像を含有するハロゲン化銀粒子を銀に還元する過程で現像剤が酸化され、その酸化体とカプラーの反応（カップリング）により色素画像を形成する。未現像のハロゲン化銀及び現像銀はこの現像工程に続く漂白定着工程で漂白定着液により除去され、得られたネガの色素画像を通してカラーペーパーを露光し、同様の現像、漂白、定着工程を経てカラープリントが得られる。以上の通り、従来の光記録システムは、通常、処理液を用いた湿式処理であり、処理装置のサイズが大きくなり処理コストも高くなる傾向にあった。

【 0 0 0 3 】

一方、ハロゲン化銀を用いた感光材料の処理方法として、熱現像を用いた簡易迅速な方法が開発されている。その例としてはスリーエム社のドライシルバー、富士写真フイルム（株）社のピクトログラフィー、ピクトロスタットといった商品が知られている。しかしながら、この熱現像方式は、熱現像により生成した色素を受像材料に転写して、転写側をプリントとして用いるものであり、廃材が出てしまうという欠点があった。

【 0 0 0 4 】

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、完全ドライシステムで、廃棄物が発生しない画像記録装置を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、請求項1の発明は、感光感熱記録材料を収納する収納部と、該収納部から供給された感光感熱記録材料を露光して潜像を記録する光記録部と、加熱により潜像を現像する加熱現像部と、光を照射して現像された画像を定着する光定着部と、を含んで構成したことを特徴とする。

【0006】

この発明では、収納部から感光感熱記録材料が供給されると、光記録部でこの感光感熱記録材料を露光して潜像を記録し、加熱現像部で加熱により潜像を現像する。そして光定着部で光を照射して現像された画像を定着する。このように、加熱現像により現像を行い、光を照射する光定着により現像された画像を定着するので、処理液や受像部材が不要である。従って、この画像記録装置によれば、完全ドライシステムで画像を記録することができ、且つ画像記録の際に廃棄物が発生しない。

【0007】

請求項1の光記録部においては、300～1100nmの波長範囲から選択された少なくとも一波長に最大強度を有する記録光で潜像を記録することができる。300nmより短波長では適当な光源がないため安価なシステムにすることができず、1100nmより長波長の光源を用いても、1100nmより長波長に感光性を有する感光感熱記録材料は不安定なものが多く、長期の経時安定性を有する感光感熱記録材料を設計するのが困難になる。

【0008】

カラーの画像記録装置とする場合、青色波長域、緑色波長域、及び赤色波長域のそれぞれから選択された波長に最大強度を有する3色の記録光を用いることが好ましく、300～500nmの波長範囲、450～700nmの波長範囲、及び550～1100nmの波長範囲のそれぞれから選択された波長に最大強度を有する3色の記録光を用いることがより好ましい。

【0009】

また、記録光の感光感熱記録材料面上の最大照射エネルギーは、0.01～50mJ/cm²が好ましく、0.05～10mJ/cm²がより好ましい。最大照

射エネルギーが $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ より大きいと、露光時間が長いシステムとなり利便性が失われると共に、光源が大型化してコストが高いシステムになってしまう。一方、感光感熱記録材料の一般的な感度を考慮すると、最大照射エネルギーは $0.01 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上必要であり、仮に高感度の感光感熱記録材料であっても、最大照射エネルギーが $0.01 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 未満では、外界からの光を遮光する遮光設備が必要となり、コストの高いシステムになってしまう。

【 0 0 1 0 】

また、加熱現象における加熱温度は、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $90 \sim 140^\circ\text{C}$ がより好ましい。加熱温度が 50°C より低いと、現象温度が 50°C より低い感光感熱記録材料では露光前の感光材料の保存性が著しく損なわれるため、感光感熱記録材料の設計が困難となる。一方、加熱温度が 200°C より高いと、感光感熱記録材料の支持体が熱により変形し寸度安定性が確保できない。

【 0 0 1 1 】

また、加熱温度の設定温度に対する変動幅が $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内となるように制御されることが好ましい。感光感熱記録材料は、温度変動に対して許容範囲が比較的広い系であり、加熱温度の設定温度に対する変動幅が $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内となるようにすれば、安定に現象を行うことができる。

【 0 0 1 2 】

また、光定着は、 $10000 \sim 50000000$ ルクスの照度を得られる強度の光で行うことが好ましく、 $20000 \sim 6000000$ ルクスの照度を得られる強度の光がより好ましい。照度が 10000 より小さいと、光定着性（光消色性）が不十分となり、 50000000 ルクスより大きな照度が必要なシステムでは、装置が大型化してコストが高くなるため、利便性が得られない。

【 0 0 1 3 】

感光感熱記録材料としては、光により硬化する組成物を用いた記録材料を用いることができ、この感光感熱記録材料を用いた場合には、画像原稿を通過または反射した光により該記録材料を露光したり、画像データを用いた光走査によって露光したりすることにより、該記録材料中に含まれる、光により硬化する組成物が露光によって光硬化して潜像が形成され、その後、該記録材料を加熱すること

により、未硬化部分の発色又は消色に関わる成分がその潜像に応じて記録材料内で移動して色画像が形成される。さらに、該記録材料の表面に光を照射することにより、形成された画像が硬化定着されると共に、不要な着色成分が消色される。この画像記録方法は、白黒画像を記録する場合のみならず、カラー画像を記録する場合にも有用な方式である。このような感光感熱記録材料としては、下記の感光感熱記録層（a）～（h）を各々設けた感光感熱記録材料を挙げることができる。

【 0 0 1 4 】

（a）熱応答性マイクロカプセルに内包された発色成分 A と、該熱応答性マイクロカプセル外部に在って、少なくとも、同一分子内に重合性基と前記発色成分 A と反応して発色する部位とを有する実質的に無色の化合物 B と、光重合開始剤と、を含む光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層。

【 0 0 1 5 】

（b）熱応答性マイクロカプセルに内包された発色成分 A と、該熱応答性マイクロカプセル外部に在って、少なくとも、前記発色成分 A と反応して発色する実質的に無色の化合物 C と、光重合性化合物 D と、光重合開始剤と、を含む光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層。

【 0 0 1 6 】

（c）熱応答性マイクロカプセルに内包された発色成分 A と、該熱応答性マイクロカプセル外部に在って、少なくとも、前記発色成分 A と反応して発色する実質的に無色の化合物 C と、発色成分 A と化合物 C との反応を抑制する部位を有する光重合性化合物 D p と、光重合開始剤と、を含む光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層。

【 0 0 1 7 】

（d）熱応答性マイクロカプセルに内包された発色成分 A と反応して発色する実質的に無色の化合物 C と、該熱応答性マイクロカプセル外部に在って、少なくとも、発色成分 A と、光重合性化合物 D と、光重合開始剤と、を含む光重合性組成物と、を含む感光感熱記録層。

【 0 0 1 8 】

(e) 熱応答性マイクロカプセルに内包された酸化体前駆体 E と、該熱応答性マイクロカプセル外部に在って前記酸化体前駆体 E と反応して酸化体 F を生成する活性化剤 G、及び該酸化体 F とカップリング反応して色素を形成する色素形成カプラー H を含む感光感熱記録層であって、光照射により被照射部分が硬化する光硬化性の感光感熱記録層。

【 0 0 1 9 】

(f) 熱応答性マイクロカプセルに外部に在る酸化体前駆体 E と、該熱応答性マイクロカプセルに内包された前記酸化体前駆体 E と反応して酸化体 F を生成する活性化剤 G、及び該酸化体 F とカップリング反応して色素を形成する色素形成カプラー H を含む感光感熱記録層であって、光照射により被照射部分が硬化する光硬化性の感光感熱記録層。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しつつ、支持体上に、イエロー、マゼンタ、シアンの各色相に各々発色する単色の感光感熱記録層（以下、「記録層」と称する場合がある）を 3 層積層したカラー感光感熱記録材料を用いて画像を記録する画像記録装置に本発明を適用した実施の形態について説明する。

（第 1 の実施の形態）

図 1 に、ロール状に巻回された感光感熱記録材料 1 2 を用いた、第 1 の実施の形態に係る画像記録装置の概略構成を示す。図 1 に示すように、画像記録装置のハウジング内部には、感光感熱記録材料 1 2 を収納する収納部 1 4、収納部 1 4 から供給された感光感熱記録材料 1 2 を露光して潜像を記録する光記録部 1 6、加熱により潜像を現像する加熱現像部 1 8、光を照射して現像された画像を定着する光定着部 2 0、及び画像が記録された感光感熱記録材料 1 2 が排出される排出部 2 2 が設けられており、収納部 1 4、光記録部 1 6、加熱現像部 1 8、光定着部 2 0、及び排出部 2 2 は、水平方向にこの順に配置されている。

【 0 0 2 1 】

これら各部の間には、感光感熱記録材料 1 2 を挟んで搬送するための搬送ローラ対 2 4、2 7、4 6、5 0 がそれぞれ配置されており、これら搬送ローラ対 2

4、27、46、50により感光感熱記録材料12を収納部14から排出部22の方向に搬送するための搬送路が形成されている。また、搬送ローラ対24、27、46、50は、搬送駆動部（図示せず）に接続され、この搬送駆動部によりそれぞれ駆動されている。

【0022】

また、収納部14と光記録部16とは、感光感熱記録材料12の通過口を備えた仕切板23で仕切られ、加熱現像部18と光定着部20とは、感光感熱記録材料12の通過口を備えた仕切板25で仕切られている。また、排出部22には、感光感熱記録材料12を外部に排出するための排出口22Aが設けられており、光定着部20内の排出口22A近傍には、感光感熱記録材料12を画像形成領域毎に切断するカッタ52が設けられている。

【0023】

収納部14には、記録層側を内側にしてロール状に巻回された感光感熱記録材料12を収納したマガジン21が収納されている。一对の搬送ローラ24は、仕切板23に設けられた通過口の光記録部16側に配置されており、この一对の搬送ローラ24が感光感熱記録材料12をニップした状態で回転することにより、収納部14内のマガジン21から感光感熱記録材料12が記録層側を上側にして引き出され、所定の搬送路に沿って搬送されて、搬送方向下流側に配置された光記録部16に供給される。

【0024】

光記録部16には、搬送路の上方に配置された光ビーム走査装置26が設けられている。光ビーム走査装置26は、図2に示すように、赤色用のレーザ光源28R、緑色用のレーザ光源28G、及び青色用のレーザ光源28Bの3色のレーザ光源を備えている。各色のレーザ光源には、それぞれに対応して、コリメータレンズ30R、30G、30B、音響光学変調器（AOM）等により構成された光変調器32R、32G、32B、及びシリンドリカルレンズ34R、34G、34Bが設けられており、光変調器32R、32G、32Bは、変調器駆動部（図示せず）により駆動される。また、シリンドリカルレンズ34R、34G、34Bの光出射側には、ポリゴンミラー36、f θ レンズ38、及びシリンドリカ

ルレンズ40が配置されている。

【0025】

レーザ光源28R、28G、28Bとしては、半導体レーザの他、固体レーザ、ファイバーレーザ、波長変換固体レーザ、ガスレーザ、面発光レーザ等、特に制限無く使用することができる。なお、半導体レーザを用いる場合には、音響光学変調器(AOM)等の外部変調器を用いずに半導体レーザを直接変調してもよい。

【0026】

また、レーザ光源28R、28G、28Bは、300～1100nmの波長範囲に最大強度を有するものを用いることができる。300nmより短波長では適当な光源がないため安価なシステムにすることができず、1100nmより長波長の光源を用いても、1100nmより長波長に感光性を有する感光感熱記録材料は不安定なものが多く、長期の経時安定性を有する感光感熱記録材料を設計するのが困難になる。レーザ光源28Rは、28G、28Bは、300～500nmの波長範囲、450～700nmの波長範囲、及び550～1100nmの波長範囲のそれぞれから選択された波長に最大強度を有するものを適宜選択することができる。本実施の形態では、例えば、赤色用レーザ光源28Rとして中心発振波長680nmの半導体レーザを用い、緑色用のレーザ光源28Gとして中心発振波長532nmの半導体レーザ励起の波長変換固体レーザを用い、青色用のレーザ光源28Bとして中心発振波長473nmの半導体レーザ励起の波長変換固体レーザを用いることができる。

【0027】

感光感熱記録材料12表面上の最大照射光量は、 $0.01 \sim 50 \text{ mJ/cm}^2$ とすることが好ましく、 $0.05 \sim 10 \text{ mJ/cm}^2$ がより好ましい。最大照射光量が 50 mJ/cm^2 より大きいと、露光時間が長いシステムとなり利便性が失われると共に、光源が大型化してコストが高いシステムになってしまう。一方、感光感熱記録材料12の一般的な感度を考慮すると、最大照射光量は 0.01 mJ/cm^2 以上必要であり、仮に高感度の感光感熱記録材料であっても、最大照射光量 0.01 mJ/cm^2 未満では、外界からの光を遮光する遮光設備が必

要となりコストの高いシステムになってしまう。

【 0 0 2 8 】

レーザ光源 2 8 R、2 8 G、2 8 B から発せられたレーザ光の各々は、コリメータレンズ 3 0 R、3 0 G、3 0 B により平行光化されて、光変調器 3 2 R、3 2 G、3 2 B にそれぞれ入射される。光変調器 3 2 R、3 2 G、3 2 B には、変調器駆動部（図示せず）から変調信号がそれぞれ入力され、入力された変調信号に応じて各レーザ光の強度が変調される。光変調器 3 2 R、3 2 G、3 2 B によって強度変調された各レーザ光は、シリンドリカルレンズ 3 4 R、3 4 G、3 4 B によりそれぞれポリゴンミラー 3 6 面上に集光するように入射される。ポリゴンミラー 3 6 により反射されたレーザ光は、 $f \theta$ レンズ 3 8 及びシリンドリカルレンズ 4 0 で補正され、感光感熱記録材料 1 2 上にドット状に収束する。ポリゴンミラー 3 6 はポリゴン駆動部（図示せず）により回転駆動され矢印 Q 方向に所定の角速度で回転しているため、感光感熱記録材料 1 2 は、ポリゴンミラー 3 6 により反射されたレーザ光によって、矢印 M で示す方向に主走査される。

【 0 0 2 9 】

一对の搬送ローラ 2 7 は、光記録部 1 6 の搬送方向下流側に配置されており、感光感熱記録材料 1 2 は、この一对の搬送ローラ 2 7 によりニップされ、搬送路に沿って搬送されて、搬送方向下流側に配置された加熱現像部 1 8 に供給される。感光感熱記録材料 1 2 は、上記の通り、ポリゴンミラー 3 6 により反射されたレーザ光によって主走査されると共に、搬送方向とは逆方向に副走査されて、露光され、感光感熱記録材料 1 2 に潜像が記録される。

【 0 0 3 0 】

なお、上記のポリゴン駆動部、搬送駆動部、及び変調器駆動部は、画像処理装置（図示せず）のフレームメモリから画像処理済の画像データを読み出し、読み出した画像データに基づいて感光感熱記録材料 1 2 を露光する露光制御部（図示せず）により露光に同期して制御される。

【 0 0 3 1 】

加熱現像部 1 8 は、搬送路の上方に配置されて感光感熱記録材料 1 2 の露光面側を加熱する加熱装置としての遠赤外線ヒータ 4 2、及び遠赤外線ヒータ 4 2 の

背後に設けられ、ヒータから放射された遠赤外線を感光感熱記録材料 1 2 方向に反射する反射板 4 4 から構成されている。遠赤外線ヒータ 4 2 は、感光感熱記録材料 1 2 を所定温度に加熱できるように、感光感熱記録材料 1 2 の近傍に設けられた温度センサ（図示せず）の出力データに基づき、温度制御装置（図示せず）により制御される。この加熱現像部 1 8 において、感光感熱記録材料 1 2 は、遠赤外線ヒータ 4 2 により所定温度に加熱され、感光感熱記録材料 1 2 に記録された潜像が現像される。

【 0 0 3 2 】

加熱温度は、感光感熱記録材料 1 2 の現像温度以上の温度とされ、50～200℃の範囲が好ましく、90～140℃の範囲がより好ましい。加熱温度をが50℃より低いと、現像温度が50℃より低い感光感熱記録材料では、露光前の感光材料の保存性が著しく損なわれるため、感光感熱記録材料の設計が困難となる。一方、加熱温度が200℃より高いと、感光感熱記録材料の支持体が熱により変形し寸度安定性が確保できない。また、加熱温度は、設定温度に対する変動幅が±5℃以内となるように制御される。感光感熱記録材料は温度変動に対して許容範囲が比較的広い系であり、±5℃以内でも性能を確保することができる。

【 0 0 3 3 】

また、遠赤外線ヒータ 4 2 の搬送方向下流側上方には、加熱現像時に発生する水等の蒸散物を除去するための排気装置 4 5 が設けられており、加熱現像時に発生する蒸散物を吸引し、内部に備えられたガス吸着フィルターにより蒸散物を吸着して除去する。

【 0 0 3 4 】

一对の搬送ローラ 4 6 は、加熱現像部 1 8 の搬送方向下流側に配置されており、加熱現像後の感光感熱記録材料 1 2 は、この一对の搬送ローラ 4 6 によりニップされ、搬送路に沿って搬送されて、搬送方向下流側に配置された光定着部 2 0 に供給される。

【 0 0 3 5 】

光定着部 2 0 は、現像後の感光感熱記録材料 1 2 の画像形成面側に光を照射する定着光源 4 8 A、4 8 B、4 8 C、4 8 D、及び定着光源 4 8 A、4 8 B、4

8 C、4 8 Dの背後に配置された反射板4 9から構成され、定着光源4 8 A、4 8 B、4 8 C、4 8 Dは、搬送路の上方に配置されている。この光定着部2 0において、感光感熱記録材料1 2は、定着光源4 8 A、4 8 B、4 8 C、4 8 Dにより光を照射され、現像された画像が定着される。

【0 0 3 6】

定着光源4 8としては、蛍光灯等の白色光源のほか、L E D、ハロゲンランプ、冷陰極管、レーザ等、種々の光源を使用することができる。感光感熱記録材料1 2の照射部の照度は定着に必要な光強度が得られる範囲であればよく、基本的には感光感熱記録材料1 2の特性に応じて選択されるが、1 0 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 0 0ルクスの範囲が好ましく、2 0 0 0 0 ~ 6 0 0 0 0 0 0 0ルクスの範囲がより好ましい。照度が1 0 0 0 0より小さいと、光定着性（光消色性）が不十分となり、5 0 0 0 0 0 0 0ルクスより大きな照度が必要なシステムでは、装置が大型化してコストが高くなるため、利便性が得られないからである。

【0 0 3 7】

一对の搬送ローラ5 0は、光定着部2 0の搬送方向下流側に配置されており、光定着後の感光感熱記録材料1 2は、この一对の搬送ローラ5 0によりニップされ、搬送路に沿って搬送されて、搬送方向下流側に配置された排出部2 2に供給される。

【0 0 3 8】

排出部2 2の排出口2 2 Aの外側には、排出トレイ5 3が設けられている。帯状の状態で露光、現像、及び定着の各処理が連続して行われた感光感熱記録材料1 2は、光定着部2 0内の排出口2 2 A近傍に設けられたカッタ5 2により切断されて1枚のプリントとされ、排出口2 2 Aより排出トレイ5 3に排出される。

【0 0 3 9】

この装置では、感光感熱記録材料への光記録、加熱現像、及び光定着の全工程を1つの装置内で行うことができる。また、この装置では、加熱現像により現像を行い、光定着により現像された画像を定着するので、処理液が不要で完全ドライシステムとすることができ、受像部材等が不要で廃棄物が発生しない。

（第2の実施の形態）

図 3 に、シート状の感光感熱記録材料 1 2 S を用いた、第 2 の実施の形態に係る画像記録装置の概略構成を示す。図 3 に示すように、画像記録装置のハウジング内部には、感光感熱記録材料 1 2 S を収納するカセット型の収納部 1 4、収納部 1 4 から供給された感光感熱記録材料 1 2 S を露光して潜像を記録する光記録部 1 6、加熱により潜像を現像する加熱現像部 1 8、光を照射して現像された画像を定着する光定着部 2 0、及び画像が記録された感光感熱記録材料 1 2 S が排出される排出部 2 2 が設けられており、収納部 1 4 の上方には光記録部 1 6 が配置され、光記録部 1 6 の上方には加熱現像部 1 8 と光定着部 2 0 が配置され、光定着部 2 0 の上方には排出部 2 2 が配置されている。

【 0 0 4 0 】

これら各部の間には、搬送ローラ対 6 2、6 4、6 6、6 8～7 4 がそれぞれ配置されており、これら搬送ローラ対 6 2、6 4、6 6、6 8～7 4 により、シート状の感光感熱記録材料 1 2 S を収納部 1 4 から排出部 2 2 の方向に搬送するための折れ曲がった搬送路が形成されている。また、搬送ローラ対 6 2、6 4、6 6、6 8～7 4 は、搬送駆動部（図示せず）に接続され、この搬送駆動部によりそれぞれ駆動されている。

【 0 0 4 1 】

また、収納部 1 4 及び光記録部 1 6 と他の部分とは、感光感熱記録材料 1 2 S の通過口を備えた仕切板 7 6 で仕切られ、加熱現像部 1 8 と光定着部 2 0 とは、感光感熱記録材料 1 2 S の通過口を備えた仕切板 7 8 で仕切られている。また、排出部 2 2 には、感光感熱記録材料 1 2 S を外部に排出するための排出口 2 2 A が設けられている。

【 0 0 4 2 】

カセット型の収納部 1 4 には、シート状の感光感熱記録材料 1 2 S が記録層側を上側にして多数枚重ねられて収納されている。また、収納部 1 4 には、感光感熱記録材料 1 2 S の取出し口 1 4 A が設けられ、一对の搬送ローラ 6 2 は、この取出し口 1 4 A の光記録部 1 6 側に配置されている。この一对の搬送ローラ 6 2 が感光感熱記録材料 1 2 S をニップした状態で回転することにより、感光感熱記録材料 1 2 S が収納部 1 4 から引き出される。収納部 1 4 から引き出された感光

感光感熱記録材料 1 2 S は、搬送方向が途中で上方に略 9 0 度折り曲げられて搬送され、搬送方向下流側に配置された光記録部 1 6 に供給される。

【 0 0 4 3 】

光記録部 1 6 は、搬送路の側方で且つ収納部 1 4 の上方に配置された光ビーム走査装置 2 6、露光ドラム 8 0、及び露光ドラム 8 0 に接離可能に配置されたニップローラ 8 2、8 4 から構成されている。ニップローラ 8 2、8 4 は、光ビーム走査装置 2 6 の露光位置を挟んで露光位置の上流側と下流側とに配置されている。なお、光ビーム走査装置 2 6 は、第 1 の実施の形態で説明したものと同じであるため同じ番号を付して説明を省略する。

【 0 0 4 4 】

感光感熱記録材料 1 2 S は、ニップローラ 8 2、8 4 と露光ドラム 8 0 とにより露光位置に保持されて、光ビーム走査装置 2 6 により主走査されると共に、ニップローラ 8 2、8 4 と支持ドラム 8 0 とにより搬送されて、搬送方向とは逆方向に副走査されて記録層側から露光され、感光感熱記録材料 1 2 S に潜像が記録される。

【 0 0 4 5 】

なお、露光用光源の波長、及び感光感熱記録材料 1 2 S 表面上の最大照射光量は、第 1 の実施の形態と同様の範囲とすることが好ましい。

【 0 0 4 6 】

一对の搬送ローラ 6 4 は、光記録部 1 6 の搬送方向下流側に配置されており、感光感熱記録材料 1 2 S は、この一对の搬送ローラ 6 4 によりニップされ、搬送方向が途中で左側方に略 9 0 度折り曲げられて搬送され、搬送方向下流側に配置された加熱現像部 1 8 に供給される。

【 0 0 4 7 】

加熱現像部 1 8 は、搬送路の下方に配置されて感光感熱記録材料 1 2 S の露光面側を加熱する加熱装置としての加熱ドラム 8 6、及び感光感熱記録材料 1 2 S を挟んで加熱ドラム 8 6 に対向配置された押圧ローラ 8 8 から構成されており、加熱ドラム 8 6 の内部には、例えばハロゲンランプ等の熱源が備えられている。また、感光感熱記録材料 1 2 S を所定温度に加熱できるように、加熱ドラム 8 6

は、感光感熱記録材料 1 2 S の近傍に設けられた温度センサ（図示せず）の出力データに基づき、温度制御装置（図示せず）により制御されている。この加熱現像部 1 8 において、感光感熱記録材料 1 2 S は、加熱ドラム 8 6 により所定温度に加熱され、感光感熱記録材料 1 2 S に記録された潜像が現像される。なお、加熱温度は、第 1 の実施の形態と同様の範囲とすることが好ましい。

【 0 0 4 8 】

一对の搬送ローラ 6 6 は、加熱現像部 1 8 の搬送方向下流側に配置されており、加熱現像後の感光感熱記録材料 1 2 S は、この一对の搬送ローラ 6 6 によりニップされ、搬送路に沿って図中左方向に搬送されて、搬送方向下流側に配置された光定着部 2 0 に供給される。

【 0 0 4 9 】

光定着部 2 0 は、現像後の感光感熱記録材料 1 2 S の画像形成面側に光を照射する定着光源 4 8 A、4 8 B、4 8 C、4 8 D、及び定着光源 4 8 A、4 8 B、4 8 C、4 8 D の背後に配置された反射板 4 9 から構成され、定着光源 4 8 A、4 8 B、4 8 C、4 8 D は、搬送路の下方に配置されている。この光定着部 2 0 において、感光感熱記録材料 1 2 S は、定着光源 4 8 A、4 8 B、4 8 C、4 8 D により光を照射され、現像された画像が定着される。なお、定着光源 4 8 としては、照度を含め、第 1 の実施の形態と同様の光源を使用することができる。

【 0 0 5 0 】

一对の搬送ローラ 6 8、6 9、7 0、7 2、7 4 は、光定着部 2 0 の搬送方向下流側にこの順に配置されており、光定着後の感光感熱記録材料 1 2 S は、搬送ローラ対 6 8、6 9、7 0、7 2、7 4 によりニップされ、搬送ローラ対 6 9 及び 7 0 の間で搬送方向が上方に略 9 0 度折り曲げられ、搬送ローラ対 7 2 及び 7 4 の間で搬送方向が途中で左側方に略 9 0 度折り曲げられて搬送され、搬送方向下流側に配置された排出部 2 2 に供給される。

【 0 0 5 1 】

排出部 2 2 の排出口 2 2 A の外側には、排出トレイ 5 3 が設けられている。露光、現像、及び定着の各処理が連続して行われた感光感熱記録材料 1 2 S は、排出口 2 2 A より排出トレイ 5 3 に排出される。

【 0 0 5 2 】

この装置では、感光感熱記録材料への光記録、加熱現像、及び光定着の全工程を1つの装置内で行うことができる。また、この装置では、加熱現像により現像を行い、光定着により現像された画像を定着するので、処理液が不要で完全ドライシステムとすることができ、受像部材等が不要で廃棄物が発生しない。また、収納部、光記録部、加熱現像部、光定着部等の各部を鉛直方向に配置し、搬送路を折り曲げる構成としたので、装置をよりコンパクト化することができる。

【 0 0 5 3 】

上記第1及び第2の実施の形態では、光記録部にレーザ光源を備えた光ビーム走査装置を用いたが、ランプ、LEDなどの光を絞って照射するようにしてもよく、ランプ等で投影した画像を露光するようにしてもよい。また、密着露光してもよい。

【 0 0 5 4 】

上記第1及び第2の実施の形態では、光記録部の記録光源とは別に定着光源を設けたが、光記録部のレーザ光源を備えた光ビーム走査装置を用いて記録光と同じ波長の光で走査露光することにより、光定着を行うこともできる。

【 0 0 5 5 】

上記第1及び第2の実施の形態では、赤色用レーザ光源として中心発振波長680nmの半導体レーザを用い、緑色用のレーザ光源として中心発振波長532nmの半導体レーザ励起の波長変換固体レーザを用い、青色用のレーザ光源として中心発振波長473nmの半導体レーザ励起の波長変換固体レーザを用いる例について説明したが、赤色用レーザ光源として中心発振波長660nmの半導体レーザを用い、緑色用のレーザ光源として中心発振波長532nmの半導体レーザ励起の波長変換固体レーザを用い、青色用のレーザ光源として中心発振波長405nmの半導体レーザを用いる組み合わせも好適である。

【 0 0 5 6 】

第1の実施の形態では、加熱装置として遠赤外線ヒータを用い、第2の実施の形態では、加熱装置として加熱ドラムを押圧ローラと共に用いたが、図4～図12に示す各種加熱装置を使用することができる。また、第1及び第2の実施の形

態では、感光感熱記録材料をその露光面側から加熱するようにしたが、感光感熱記録材料の支持体側から加熱するようにしてもよい。

【 0 0 5 7 】

図 4 に示す加熱装置は、熱風吹付けにより加熱現像するものである。図 5 の加熱装置は、押圧部材として押圧ベルト 9 0 を用い、この押圧ベルト 9 0 により感光感熱記録材料 1 2 を加熱ドラム 8 6 に押圧して加熱現像するものである。また、図 6 に示す加熱装置は、内部に熱源を備えた加熱ドラム 8 6 にベルト 9 2 を張架し、押圧ベルト 9 0 により感光感熱記録材料 1 2 をベルト 9 2 に押圧して加熱現像するものである。

【 0 0 5 8 】

また、図 7 に示す加熱装置は、凸型プレートヒータ 9 4 にベルト 9 2 を張架し、複数の押圧ローラ 9 6 により感光感熱記録材料 1 2 をベルト 9 2 に押圧して加熱現像するものである。また、図 8 に示す加熱装置は、押圧部材として押圧ベルト 9 0 を用い、この押圧ベルト 9 0 により感光感熱記録材料 1 2 を凸型プレートヒータ 9 4 に押圧して加熱現像するものである。

【 0 0 5 9 】

また、図 9 に示す加熱装置は、ドラム 9 8 の周囲に沿って、凹型プレートヒータ 1 0 0 を設け、ドラム 9 8 により感光感熱記録材料 1 2 を凹型プレートヒータ 1 0 0 に押圧して加熱現像するものである。また、図 1 0 に示す加熱装置は、押圧部材として複数の押圧ローラ 1 0 2 を凹型プレートヒータ 1 0 0 の内周側に配列して、押圧ローラ 1 0 2 により感光感熱記録材料 1 2 を凹型プレートヒータ 1 0 0 に押圧して加熱現像するものである。

【 0 0 6 0 】

また、図 1 1 に示す加熱装置は、内部に熱源を備えた加熱ローラ対 1 0 4 を搬送路に沿って複数配置し、加熱ローラ対 1 0 4 により感光感熱記録材料 1 2 をニップして加熱現像するものである。また、図 1 2 に示す加熱装置は、外部に配置された電源から直接通電して発熱させた加熱ローラ 1 0 6 を用い、この加熱ローラ 1 0 6 と押圧ローラ 1 0 8 とからなるローラ対を搬送路に沿って複数配置して、加熱ローラ 1 0 6 と押圧ローラ 1 0 8 とにより感光感熱記録材料 1 2 をニップ

して加熱現像するものである。

【0061】

次に、本発明の画像記録装置での画像記録に使用する感光感熱記録材料について説明する。本発明に使用する感光感熱記録材料は、支持体上に感光感熱記録層（画像記録層）を備えたものである。この感光感熱記録層は、露光により潜像を形成し、加熱によりこの潜像が現像されて画像を形成する。また、本発明に使用する感光感熱記録材料は、この感光感熱記録層の他、公知のその他の層、例えば、保護層、中間層、UV吸収層等がいずれかの位置に形成されていてもよい。また、本発明に使用する感光感熱記録材料は、支持体上に、イエロー発色成分、マゼンタ発色成分、及び、シアン発色成分をそれぞれ含む、少なくとも3層の感光感熱記録層を備えることにより、カラー感光感熱記録材料としてカラー画像形成に用いることができる。また、必要に応じて、ブラック発色成分を含む感光感熱記録層を備えていてもよい。

【0062】

本発明では、（a）発色成分Aを内包した熱応答性マイクロカプセルと、該マイクロカプセル外に、少なくとも、同一分子内に重合性基と前記発色成分Aと反応して発色する部位とを有する実質的に無色の化合物Bと、光重合開始剤と、からなる光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層、（b）発色成分Aを内包した熱応答性マイクロカプセル、該マイクロカプセル外に、少なくとも、前記発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の化合物Cと、光重合性化合物Dと、光重合開始剤と、からなる光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層、（c）発色成分Aを内包した熱応答性マイクロカプセル、該マイクロカプセル外に、少なくとも、前記発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の化合物Cと、発色成分Aと化合物Cとの反応を抑制する部位を有する光重合性化合物D_pと、光重合開始剤と、からなる光重合性組成物と、を含有する感光感熱記録層、（d）発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の化合物Cを内包した熱応答性マイクロカプセルと、該マイクロカプセル外に、少なくとも、発色成分Aと、光重合性化合物Dと、光重合開始剤と、を含む光重合性組成物と、を含む感光感熱記録層を備えた感光感熱記録材料を好適に使用することができる。

【 0 0 6 3 】

上記感光感熱記録層（a）は、所望の画像形状に露光することにより、マイクロカプセル外部にある光重合性組成物が、光重合開始剤から発生するラジカルにより重合反応を起こして硬化し、所望の画像形状の潜像を形成する。次いで、加熱することにより未露光部分に存在する前記化合物Bが記録材料内を移動し、カプセル内の発色成分Aと反応し発色する。従って、上記感光感熱記録層（a）は、露光部では発色せず、未露光部の硬化されなかった部分が発色し画像を形成するポジ型の感光感熱記録層である。例えば、具体的態様として、特開平3-87827号に記載の、マイクロカプセル外部に、電子受容性基と重合性基を同一分子内に有する化合物、光重合開始剤を含有する光硬化性組成物およびマイクロカプセルに内包された電子供与性無色染料を含有する感光感熱記録層が挙げられる。この感光感熱記録層においては、露光によりマイクロカプセル外部にある光硬化性組成物が重合して硬化し、潜像が形成される。その後、加熱により未露光部分に存在する電子受容性化合物が記録材料内を移動し、マイクロカプセル内の電子供与性無色染料と反応、発色する。従って、露光部の硬化した潜像部分は発色せず、硬化されなかった部分のみが発色し、コントラストの高い鮮明なポジ画像を形成することができる。

【 0 0 6 4 】

上記感光感熱記録層（b）は、所望の画像形状に露光することにより光重合性化合物Dが、露光により反応した光重合開始剤から発生するラジカルにより重合して膜が硬化し、所望の画像形状の潜像を形成する。光重合性化合物Dが発色成分Aと化合物Cとの反応を抑制する部位を有していないので、加熱することにより未露光部分に存在する前記化合物Cが記録材料内を移動し、カプセル内の発色成分Aと反応し発色する。従って、上記感光感熱記録層（b）は、露光部では発色せず、未露光部の硬化されなかった部分が発色し画像を形成するポジ型の感光感熱記録層となる。例えば、具体的態様として、マイクロカプセルに内包されたアゾメチン色素前駆体、該色素前駆体からアゾメチン色素を生成する脱保護剤、光重合性化合物、及び光重合開始剤を含有する感光感熱記録層が挙げられる。この感光感熱記録層においては、露光によりマイクロカプセル外部にある光重合性

化合物が重合して硬化し、潜像が形成される。その後、加熱により未露光部分に存在する脱保護剤が記録材料内を移動し、マイクロカプセル内のアゾメチン色素前駆体と反応、発色する。従って、露光部の硬化した潜像部分は発色せず、硬化されなかった部分のみが発色し、ポジ画像を形成することができる。

【 0 0 6 5 】

上記感光感熱記録層（c）は、所望の画像形状に露光することにより光重合性化合物D_pが、露光により反応した光重合開始剤から発生するラジカルにより重合して膜が硬化し、所望の画像形状の潜像を形成する。光重合性化合物D_pが発色成分Aと化合物Cとの反応を抑制する部位を有しているので、露光により形成された潜像（硬化部）の持つ膜性に依存して、前記化合物Cが移動し、カプセル内の発色成分Aと反応して画像を形成する。従って、上記感光感熱記録層（c）は、露光部が発色して、画像を形成するネガ型の感光感熱記録層となる。例えば、具体的態様として、特開平4-211252号に記載の、マイクロカプセル外部に電子受容性化合物、重合性ビニルモノマー、光重合開始剤およびマイクロカプセルに内包された電子供与性無色染料を含有する感光感熱記録層が挙げられる。この感光感熱記録層における画像形成の機構は明確ではないが、露光によりマイクロカプセル外部に存在するビニルモノマーが重合される一方、露光部分に共存する電子受容性化合物は、形成された重合体には全く取り込まれず、むしろビニルモノマーとの相互作用が低下して、拡散速度の高い移動可能な状態で存在する。一方、未露光部の電子受容性化合物は、共存するビニルモノマーにトラップされて存在するため、加熱した際、露光部における電子受容性化合物が優先的に記録材料内で移動し、マイクロカプセル内の電子供与性無色染料と反応するが、未露光部の電子受容性化合物は、加熱してもカプセル壁を透過できず、電子供与性無色染料と反応せず、発色に寄与できないためと考えられる。従って、この感光感熱記録層では、露光部分が発色し、未露光部分では発色せずに画像を形成するため、コントラストの高い鮮明なネガ画像を形成することができる。

【 0 0 6 6 】

上記感光感熱記録層（d）は、所望の画像形状に露光することにより光重合性化合物Dが、露光により反応した光重合開始剤から発生するラジカルにより重合

して膜が硬化し、所望の画像形状の潜像を形成する。光重合性化合物Dが発色成分Aと化合物Cとの反応を抑制する部位を有していないので、加熱することにより未露光部分に存在する前記発色成分Aが記録材料内を移動し、カプセル内の化合物Cと反応し発色する。従って、上記感光感熱記録層(d)は、露光部では発色せず、未露光部の硬化されなかった部分が発色し画像を形成するポジ型の感光感熱記録層となる。

【0067】

以下に、上記感光感熱記録層(a)～(d)を構成する構成成分について、詳述する。感光感熱記録層(a)～(d)中の発色成分Aとしては、実質的に無色の電子供与性無色染料またはジアゾニウム塩化合物が挙げられる。

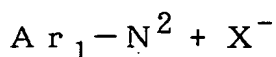
【0068】

上記電子供与性無色染料としては、従来より公知のものを使用することができ、前記化合物Bまたは化合物Cと反応して発色するものであれば全て使用することができる。これら、発色成分の具体例は、特願平11-36308号明細書中に記載の化合物、例えば、電子供与性化合物としては、段落番号【0051】～段落番号【0059】が、本発明において感光感熱記録材料をフルカラー記録材料として用いる場合、前記電子供与性化合物と組み合わせて使用されるシアン、マゼンタ、イエローの各発色色素用の電子供与性無色染料としては、同明細書段落番号【0060】に記載されている。上記電子供与性無色染料は、感光感熱記録層中に $0.1 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲で使用することが好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ の範囲で使用することがより好ましい。上記使用量が、 0.1 g/m^2 未満では、十分な発色濃度を得ることができず、 1 g/m^2 を超えると、塗布適性が劣化するため好ましくない。

【0069】

上記ジアゾニウム塩化合物としては、下記式で表される化合物を挙げることができる。

【0070】



〔式中、 Ar_1 は芳香族環基を表し、 X^- は酸アニオンを表す。〕

このジアゾニウム塩化合物は加熱によりカブラーとカップリング反応を起こして発色したり、また光によって分解する化合物である。これらは Ar_1 部分の置換基の位置や種類によって、その最大吸収波長を制御することが可能である。本発明では、ジアゾニウム塩化合物の最大吸収波長 λ_{max} は、450 nm 以下であることが効果の点から好ましく、290～440 nm であることがより好ましい。また、本発明では、ジアゾニウム塩化合物は、炭素原子数が12以上で、水に対する溶解度が1%以下で、かつ酢酸エチルに対する溶解度が5%以上であることが望ましい。好適に使用しうるジアゾニウム塩化合物の具体例としては、前記特願平11-36308号明細書の段落番号[0064]～段落番号[0075]に例示されたもの等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0071】

本発明では、ジアゾニウム塩化合物は、単独で用いてもよいし、さらに色相調整等の諸目的に応じて、2種以上を併用することもできる。上記ジアゾニウム塩化合物は、感光感熱記録層中に $0.01 \sim 3 \text{ g/m}^2$ の範囲で使用する事が好ましく、 $0.02 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。 0.01 g/m^2 未満では、十分な発色性を得ることができず、 3 g/m^2 を超えると、感度が低下したり、定着時間を長くする必要が生じるため好ましくない。

【0072】

感光感熱記録層(a)中に使用する、同一分子内に重合性基と前記発色成分Aと反応して発色する部位とを有する実質的に無色の化合物Bとしては、重合性基を有する電子受容性化合物または重合性基を有するカブラー化合物等の前記発色成分Aと反応して発色し、かつ光に反応して重合し、硬化するという両機能を有するものであれば全て使用することができる。

【0073】

上記重合性基を有する電子受容性化合物、即ち、同一分子中に電子受容性基と重合性基とを有する化合物としては、重合性基を有し、かつ前記発色成分Aの一つである電子供与性無色染料と反応して発色し、かつ光重合して膜を硬化しうるものであれば全て使用することができる。

【0074】

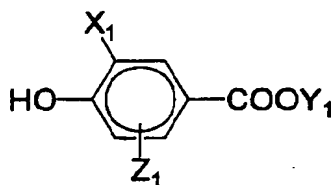
上記重合性基を有する電子受容性化合物としては、特開平 4 - 2 2 6 4 5 5 号に記載の 3 - ハロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸、特開昭 6 3 - 1 7 3 6 8 2 号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸のメタアクリロキシエチルエステル、アクリロキシエチルエステル、同 5 9 - 8 3 6 9 3 号、同 6 0 - 1 4 1 5 8 7 号、同 6 2 - 9 9 1 9 0 号に記載のヒドロキシ基を有する安息香酸とヒドロキシメチルスチレンとのエステル、欧州特許 2 9 3 2 3 号に記載のヒドロキシスチレン、特開昭 6 2 - 1 6 7 0 7 7 号、同 6 2 - 1 6 7 0 8 号に記載のハロゲン化亜鉛の N - ビニルイミダゾール錯体、同 6 3 - 3 1 7 5 5 8 号に記載の電子受容性化合物等を参考にして合成できる化合物等が挙げられる。

【 0 0 7 5 】

上記重合性基を有する電子受容性化合物としては、上記電子供与性無色染料と反応する電子受容性基と重合性基とを同一分子内に有する化合物のうち、下記一般式で表される 3 - ハロ - 4 - ヒドロキシ安息香酸が好ましい。

【 0 0 7 6 】

【 化 1 】



【 0 0 7 7 】

〔式中、 X_1 はハロゲン原子を表し、中でも塩素原子が好ましい。 Y_1 は重合性エチレン基を有する 1 価の基を表し、中でもビニル基を有するアラルキル基、アクリロイルオキシアルキル基またはメタクリロイルオキシアルキル基が好ましく、炭素数 5 ~ 11 のアクリロイルオキシアルキル基または炭素数 6 ~ 12 のメタクリロイルオキシアルキル基がより好ましい。 Z_1 は、水素原子、アルキル基またはアルコキシル基を表す。〕

上記重合性基を有する電子受容性化合物の他の具体例として、前記特願平 1 1 - 3 6 3 0 8 号明細書の段落番号 [0 0 8 2] ~ 段落番号 [0 0 8 7] に例示さ

れたもの等が挙げられる。

【0078】

上記重合性基を有する電子受容性化合物は、前記電子供与性無色染料と組合わせて用いられる。この場合、電子受容性化合物は、使用する電子供与性無色染料 1 重量部に対して、0.5～20 重量部の範囲で使用することが好ましく、3～10 重量部の範囲で使用することがより好ましい。0.5 重量部未満では、十分な発色濃度を得ることができず、20 重量部を超えると、感度が低下したり、塗布適性が劣化することになり好ましくない。

【0079】

なお、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを発色成分として用いる場合、所定の最大着色濃度を得るためには、電子供与性無色染料と電子受容性化合物の種類を選択する方法や、形成された記録層の塗設量を調整する方法などが採用される。

【0080】

また、感光感熱記録層（a）に使用する前記重合性基を有するカプラー化合物としては、重合性基を有し、かつ前記発色成分 A の一つであるジアゾニウム塩化合物と反応して発色し、かつ光重合して膜を硬化しうるものであれば全て使用することができる。カプラー化合物は、塩基性雰囲気および／または中性雰囲気でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであり、色相調整等種々の目的に応じて、複数種を併用して用いることができる。カプラー化合物の具体例としては、前記特願平 1 1 - 3 6 3 0 8 号明細書の段落番号【0090】～段落番号【0096】に例示されたもの等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記カプラー化合物は、感光感熱記録層（a）中に、 $0.02 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲で添加することができ、効果の点から、 $0.1 \sim 4 \text{ g/m}^2$ の範囲で添加することがより好ましい。添加量が 0.02 g/m^2 未満では発色性に劣るため好ましくなく、 5 g/m^2 を越えると、塗布適性が悪くなることから好ましくない。

【0081】

上記カプラー化合物は、前記ジアゾニウム塩化合物と組合わせて用いる。この

場合、カプラー化合物は、ジアゾニウム塩化合物 1 重量部に対し、0.5～20 重量部の範囲で用いることが好ましく、1～10 重量部の範囲で用いることがより好ましい。0.5 重量部未満では、十分な発色性を得ることができず、20 重量部を超えると、塗布適性が劣化することになり好ましくない。カプラー化合物は、その他の成分とともに水溶性高分子を添加して、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、適当な乳化助剤とともに乳化し、乳化物として用いることもできる。ここで、固体分散または乳化する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を使用することができる。これらの方法の詳細については、特開昭 59-190886 号、特開平 2-141279 号、特開平 7-17145 号に記載されている。

【0082】

また、感光感熱記録層 (a) には、カップリング反応を促進する目的で、第 3 級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の有機塩基を用いることができる。これらの化合物は、具体的には、特開昭 57-123086 号、特開昭 60-49991 号、特開昭 60-94381 号、特開平 9-71048 号、特開平 9-77729 号、特開平 9-77737 号等に記載されている。有機塩基の使用量は、特に限定されるものではないが、ジアゾニウム塩 1 モルに対して、1～30 モルの範囲で使用する事が好ましい。

【0083】

さらに、感光感熱記録層 (a) には、発色反応を促進させる目的で、発色助剤を加えることもできる。発色助剤としては、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、カルボン酸アミド化合物、スルホンアミド化合物等が挙げられる。これらの化合物は、カプラー化合物または塩基性物質の融点を低下させる、或いは、マイクロカプセル壁の熱透過性を向上させる作用を有することから、高い発色濃度が得られるものと考えられる。

【0084】

また、感光感熱記録層 (b) ～ (d) では、前記発色成分 A と反応して発色す

る化合物として、前記のような重合性基を有する化合物Bに代えて、重合性基を有しない、発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の化合物Cを使用する。但し、化合物Cは重合性基を有さないため、記録層に光重合による膜硬化作用を付与する必要があることから、他に重合性基を有する光重合化合物Dを併用して用いる。

【0085】

上記化合物Cとしては、重合性基を有しない全ての電子受容性化合物またはカプラー化合物を使用することができる。重合性基を有しない電子受容性化合物としては、前記発色成分Aの一つである電子供与性無色染料と反応して発色しうるものであれば、全て使用することができる。

【0086】

重合性基を有しない電子受容性化合物としては、例えば、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、芳香族カルボン酸の金属塩、酸性白土、ベントナイト、ノボラック樹脂、金属処理ノボラック樹脂、金属錯体等が挙げられる。具体的には、特公昭40-9309号、特公昭45-14039号、特開昭52-140483号、特開昭48-51510号、特開昭57-210886号、特開昭58-87089号、特開昭59-11286号、特開昭60-176795号、特開昭61-95988号等に記載されている。上記の具体的な化合物としては、前記特願平11-36308号明細書の段落番号[0109]～段落番号[0110]に例示されたもの等が挙げられる。上記重合性基を有しない電子受容性化合物を使用する場合は、用いる電子供与性無色染料の使用量に対して5～1000重量%の範囲で使用する事が好ましい。

【0087】

前記の重合性基を有しないカプラー化合物としては、前記発色成分Aの一つであるジアゾニウム塩化合物と反応して発色しうるものであれば全て使用することができる。上記重合性基を有しないカプラー化合物は、塩基性雰囲気および／または中性雰囲気でジアゾニウム塩化合物とカップリングして色素を形成するものであり、色相調整等種々目的に応じて、複数種を併用することが可能である。重合性基を有しないカプラー化合物としては、カルボニル基の隣にメチレン基を有

するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などを挙げることができ、適宜、選択して使用することができる。

【 0 0 8 8 】

上記重合性基を有しないカプラー化合物の具体例としては、前述の特願平 1 1 - 3 6 3 0 8 号明細書の段落番号 [0 1 1 9] ~ 段落番号 [0 1 2 1] に記載のものが挙げられる。重合性基を有しないカプラー化合物の詳細は、特開平 4 - 2 0 1 4 8 3 号、特開平 7 - 2 2 3 3 6 7 号、特開平 7 - 2 2 3 3 6 8 号、特開平 7 - 3 2 3 6 6 0 号、特開平 5 - 2 7 8 6 0 8 号、特開平 5 - 2 9 7 0 2 4 号、特開平 6 - 1 8 6 6 9 号、特開平 6 - 1 8 6 7 0 号、特開平 7 - 3 1 6 2 8 0 号、等の公報に記載されており、本願出願人が先に提出した特願平 8 - 1 2 6 1 0 号、特願平 8 - 3 0 7 9 9 号、特開平 9 - 2 1 6 4 6 8 号、特開平 9 - 2 1 6 4 6 9 号、特開平 9 - 3 1 9 0 2 5 号、特開平 1 0 - 3 5 1 1 3 号、特開平 1 0 - 1 9 3 8 0 1 号、特開平 1 0 - 2 6 4 5 3 2 号等に記載されたものも参照できる。

【 0 0 8 9 】

重合性基を有しないカプラー化合物は、重合性基を有するカプラー化合物の場合同様、感光感熱記録層 (b) 中に $0.02 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲で添加することが好ましく、効果の点から $0.1 \sim 4 \text{ g/m}^2$ の範囲で添加することがより好ましい。添加量が 0.02 g/m^2 未満では十分な発色濃度を得ることができず、 5 g/m^2 を越えると、塗布適性が悪くなることため好ましくない。カプラー化合物は、その他の成分とともに水溶性高分子を添加して、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、適当な乳化助剤とともに乳化し、乳化物として用いることもできる。ここで、固体分散または乳化する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を使用することができる。これらの方法の詳細は、特開昭 5 9 - 1 9 0 8 8 6 号、特開平 2 - 1 4 1 2 7 9 号、特開平 7 - 1 7 1 4 5 号に記載されている。

【 0 0 9 0 】

また、感光感熱記録層 (b) ~ (d) には、カップリング反応を促進する目的で、第 3 級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミ

ジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の有機塩基を用いることができる。ここで用いる有機塩基は、上述の重合性基を有するカプラー化合物の場合と同様のものを挙げるができる。また、ここで使用できる有機塩基の使用量も同様である。また、発色反応を促進させる目的で用いる発色助剤も上述の重合性基を有するカプラー化合物の場合と同様のものを使用することができる。

【 0 0 9 1 】

上記光重合成化合物Dとしては、光重合性モノマーを使用することができる。光重合性モノマーとしては分子内に少なくとも1個のビニル基を有する光重合性モノマーを使用することができる。また、ネガ画像を得たい場合には、光重合成化合物として発色成分Aと化合物Cとの反応を抑制する部位を有する光重合性化合物D_pを使用する。光重合性化合物D_pは、用いる上記化合物Cに応じて適合する光重合性化合物D_p、即ち、特定の光重合性モノマー（D_p1、D_p2）を選択して用いる。

【 0 0 9 2 】

重合性基を有しない電子受容性化合物を用いる場合、特定の光重合性モノマーD_p1を併用するが、該光重合性モノマーD_p1としては、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応抑制機能を有し、分子内に少なくとも1個のビニル基を有する光重合性モノマーであることが好ましい。

【 0 0 9 3 】

具体的には、アクリル酸およびその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類；メタクリル酸及びその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類；無水マレイン酸、マレイン酸エステル類；イタコン酸、イタコン酸エステル類；スチレン類；ビニルエーテル類；ビニルエステル類；N-ビニル複素環類；アリールエーテル類；アリルエステル類等が挙げられる。これらのうち、特に、分子内に複数のビニル基を有する光重合性モノマーを使用することが好ましく、例えば、トリメチロールプロパンやペンタエリスリトール等の多価アルコール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；レゾルシノール、ピロガロール、フロログルシノール等の多価フェノール類やビスフェノール類のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステル；および、アクリレートまたはメタクリレート末端

エポキシ樹脂、アクリレートまたはメタクリレート末端ポリエステル等が挙げられる。中でも、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ヘキサンジオール-1, 6-ジメタクリレートおよびジエチレングリコールジメタクリレート等が特に好ましい。

【0094】

上記光重合性モノマーDp1の分子量としては、約100～約5000が好ましく、約300～約2000がより好ましい。上記光重合性モノマーDp1は、前記発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の化合物C1重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で使用する事が好ましく、0.5～5重量部の範囲で使用する事がより好ましい。0.1重量部未満では、露光工程で潜像を形成することができず、10重量部を超えると、発色濃度が低下するため好ましくない。

【0095】

上記重合性基を有しないカプラー化合物を用いる場合、特定の光重合性モノマーDp2を併用して用いるが、該光重合性モノマーDp2としては、カップリング反応の抑制効果を有する酸性基を有し、金属塩化合物でない光重合性モノマーであることが好ましい。上記光重合性モノマーDp2としては、例えば、前記特願平11-36308号明細書の段落番号[0128]～段落番号[0130]に記載のものが挙げられる。上記光重合性モノマーDp2は、前記発色成分Aと反応して発色する実質的に無色の化合物C1重量部に対して、0.1～10重量部の範囲で使用する事が好ましく、0.5～5重量部の範囲で使用する事がより好ましい。0.1重量部未満では、露光工程で潜像を形成することができず、10重量部を超えると、発色濃度が低下することになり好ましくない。

【0096】

また、感光感熱記録層(b)～(d)において、発色成分Aとしてアゾメチン色素前駆体を用い、化合物Cとしてアゾメチン色素前駆体との接触によりアゾメチン色素を生成(発色)させる脱保護剤を用いることもできる。また、光重合成

化合物としてアゾメチン色素前駆体と脱保護剤との反応を抑制する部位を有する光重合性化合物 (Dp) を使用することにより、ネガ画像を得ることもできる。

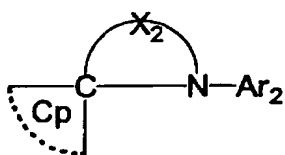
【0097】

アゾメチン色素前駆体としては、下記一般式 (1) で表される化合物を用いることができる。

【0098】

【化2】

一般式 (1)



【0099】

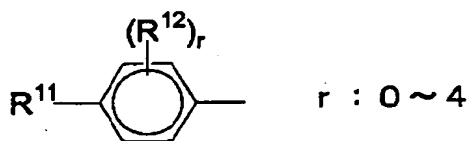
(一般式 (1) 中、 Ar_2 は置換基を有していてもよい芳香環基または複素環基を表し、 X_2 は 2 価の連結基を表す。Cp は環を形成していてもよいカブラー残基を表す。)

前記一般式 (1) の Ar_2 で表される置換基を有していてもよい芳香環基としては、下記構造式 (3) で表される基が挙げられる。

【0100】

【化3】

構造式 (3)



【0101】

(上記構造式 (3) 中、 R^{11} は水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、 SO_3H 、複素環基、 $NR^{13}R^{14}$ 、 OR^{15} 、 CO_2H 、 SR^{15} 、 COR^{16} 、 CO_2R^{16} 、 SO_2R^{16} 、 SOR^{16} 、 $CONR^{17}R^{18}$ 、 $SO_2NR^{17}R^{18}$ を表す。 R^{12} は R^{11} と同様な基を表す。また、 R^{11} と R^{12} は連結して環を形成してもよい。また、 R^{11} 、 R^{12} が解離性プロトンを有する基の場合は塩

を形成してもよい。 R^{13} および R^{14} は、水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、 R^{15} は水素原子、 COR^{16} 、 CO_2R^{16} 、 SO_2R^{16} 、 $CONR^{17}R^{18}$ 、アルキル基、アリール基を表し、 R^{16} は水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表し、 R^{17} 、 R^{18} は水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基を表す。 r は0～4の整数を表す。)

前記一般式(1)の Ar_2 で表される置換基を有していてもよい複素環基としては、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピリダジン、ピラジン、フラン、チオフェン、ピロール、ピラゾール、トリアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、テトラゾールが挙げられる。置換基としては、 R^{11} 、 R^{12} で示した基が挙げられる。

【0102】

上記一般式(1)中、 $R^{11} \sim R^{18}$ を表すアルキル基、アリール基、および複素環基は、さらに置換基を有していてもよく、かかる置換基としてはアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アリールアルキルアミノ基、アルコキシ基およびアリールオキシ基が挙げられる。また、 Ar_2 は、芳香族環、複素環と縮環していてもよい。また、 Ar_2 中に含まれるアルキル基は、飽和でも不飽和でもよく、環状でもよい。

【0103】

上記一般式(1)中の C_p はカプラー残基を表す。これらカプラーとしては、銀塩写真、ジアゾ感熱記録材料等で用いられる公知のカプラーをすべて使用することができる。カプラーの例としては、リサーチ・ディスクロージャーNo. 1,7643、VII-C～G、および同No. 307105、VII-C～Gに記載されているが、バラスト基と呼ばれる疎水性基を有する非拡散性のもの、疎水性基を有さないもの、またはポリマー化されたものが望ましい。例えば、シアン

カプラーとしては、ナフトール系カプラー、フェノール系カプラー等があり、米国特許 2, 3 6 9, 9 2 9 号、同 2, 7 7 2, 1 6 2 号、同 2, 8 0 1, 1 7 1 号、同 2, 8 9 5, 8 2 6 号、同 3, 4 4 6, 6 2 2 号、同 3, 7 5 8, 3 0 8 号、同 3, 7 7 2, 0 0 2 号、同 4, 0 5 2, 2 1 2 号、同 4, 1 2 6, 3 9 6 号、同 4, 1 4 6, 3 9 6 号、同 4, 2 2 8, 2 3 3 号、同 4, 2 5 4, 2 1 2 号、同 4, 2 9 6, 1 9 9 号、同 4, 2 9 6, 2 0 0 号、同 4, 3 2 7, 1 7 3 号、同 4, 3 3 3, 9 9 9 号、同 4, 3 3 4, 0 1 1 号、同 4, 3 4 3, 0 1 1 号、同 4, 4 2 7, 7 6 7 号、同 4, 4 5 1, 5 5 9 号、同 4, 6 9 0, 8 8 9 号、同 4, 7 7 5, 6 1 6 号、西独特許公開 3, 3 2 9, 7 2 9 号、欧州特許 1 2 1, 3 6 5 A、同 2 4 9, 4 5 3 A 号、特開昭 6 1 - 4 2, 6 5 8 号等に記載のカプラー等が挙げられる。マゼンタカプラーとしては、米国特許 4, 5 0 0, 6 3 0 号等に記載のイミダゾール〔1, 2 - b〕ピラゾール類、米国特許 4, 5 4 0, 6 5 4 号等に記載のピラゾロ〔1, 5 - b〕〔1, 2, 4〕トリアゾール類等が挙げられる。

【 0 1 0 4 】

その他、特開昭 6 1 - 6 5, 2 4 5 号に記載されているような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾール環の 2 位、3 位または 6 位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭 6 1 - 6 5, 2 4 6 号に記載されているような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭 6 1 - 1 4 7, 2 5 4 号に記載されているようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基をもつピラゾロアゾールカプラーや欧州特許（公開）2 2 6, 8 4 9 号や同 2 9 4, 7 8 5 号に記載されたような 6 位にアルコキシ基やアリールオキシ基をもつピラゾロトリアゾールカプラーや、その他、米国特許 3, 0 6 1, 4 3 2 号、同 3, 7 2 5, 0 6 7 号、同 4, 3 1 0, 6 1 9 号、同 4, 3 5 1, 8 9 7 号、同 4, 5 5 6, 6 3 0 号、欧州特許 7 3, 6 3 6 号、特開昭 5 5 - 1 1 8, 0 3 4 号、同 6 0 - 3 5, 7 3 0 号、同 6 0 - 4 3, 6 5 9 号、同 6 0 - 1 8 5, 9 5 1 号、同 6 1 - 7 2, 2 3 8 号、国際公開 W 0 8 8 / 0 4 7 9 5 号、およびリサーチ・ディスクロージャー No. 2 4 2 2 0、同 No. 2 4 2 3 0 等に記載のカプラーが挙げられる。イエローカプラーとしては、例えば、米国特許第 3, 9 3 3,

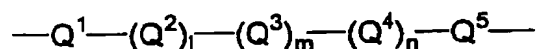
501号、同3, 973, 968号、同4, 022, 620号、同4, 248, 961号、同4, 314, 023号、同4, 326, 024号、同4, 401, 752号、同4, 511, 649号、欧州特許249, 473A号、特公昭58-10, 739号、英国特許1, 425, 020号、同1, 476, 760号等に記載のカプラーが挙げられる。ポリマー化された色素形成カプラーの典型例としては、米国特許3, 451, 820号、同4, 080, 211号、同4, 367, 282号、同4, 409, 320号、同4, 576, 910号、欧州特許341, 188A号、英国特許2, 102, 137号等に記載されている。その他、特願平9-260336号、特願平9-271395号等に記載のものも挙げられる。

【0105】

上記一般式(1)中の X_2 で表される2価の連結基としては、下記構造式で表す2価の基が好ましい。

【0106】

【化4】

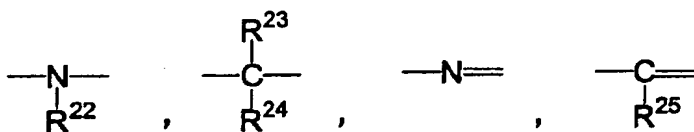
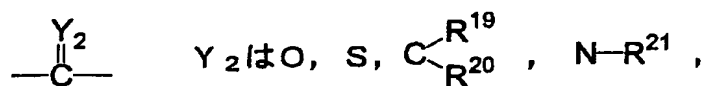
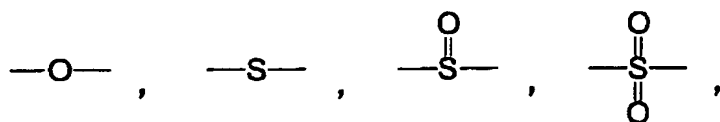


【0107】

上記式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 Q^5 は X_2 を構造する連結基であり、 l 、 m 、 n は0または1の整数である。 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 Q^5 としては以下の基を挙げることができる。なお、 Q^1 は炭素原子と結合する側であり、 Q^5 は窒素原子と結合する側である。

【0108】

【化5】



【0109】

上記式中、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} は置換基を表し、 R^{11} で挙げた置換基が挙げられる。 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} は、 X_2 の中の他の原子と環を形成していてもよい。 R^{22} は置換基を表し、 R^{11} で挙げた置換基が挙げられる。また R^{22} は、 X_2 の中の他の原子と環を形成していてもよい。 R^{23} 、 R^{24} は置換基を表し、 R^{11} で挙げた置換基が挙げられる。また R^{23} 、 R^{24} は X_2 の中の他の原子と環を形成していてもよい。 R^{25} は置換基を表し、 R^{11} で挙げた置換基が挙げられる。また、 R^{25} は X_2 の中の他の原子と環を形成していてもよい。

【0110】

上記式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 Q^5 は、それぞれ独立にアリール基、複素環基を形成していてもよい（所謂、アリーレン基、2価の複素環基）。アリール基としては、フェニル基、クロロフェニル基、メトキシフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。複素環基としては、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピリダジン、ピラジン、フラン、チオフェン、ピロール、イソオキサゾール、イソチアゾール、オキサゾール、チアゾールなどが挙げられる。なお、アリール基、2価の複素環基は、何れの位置に結合手がでていてもよい。これらアリール基、複素環基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としてはアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニ

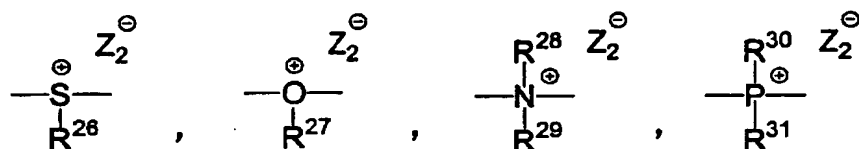
ル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環基、アルコキシ基およびアリールオキシ基が挙げられる。また、アリール基は、複素環と縮環していてもよく、複素環基は芳香環と縮環していてもよい。アリール基、複素環基は環上のいずれの位置で結合していてもよい。

【0111】

上記式中、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 、 Q^4 、 Q^5 における複素環基は、下記式に示すように、スルホニウム塩、オキソニウム塩、4級塩の塩を形成してもよい。

【0112】

【化6】



【0113】

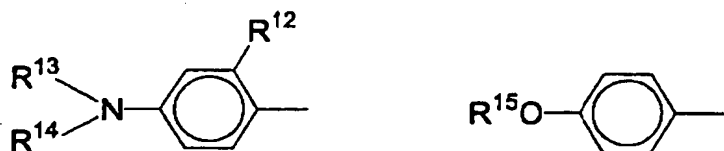
上記式中、 $R^{26} \sim R^{31}$ はアルキル基、アリール基を表し、 R^{13} 、 R^{14} で挙げたアルキル基、アリール基が挙げられる。 Z_2^\ominus は陰イオンを表す。該陰イオンとしては、無機陰イオン、有機陰イオンのいずれであってもよい。無機陰イオンとしては、ヘキサフルオロリン酸イオン、ホウフッ化水素酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸水素イオン等が挙げられる。有機陰イオンとしては、ポリフルオロアルキルスルホン酸イオン、ポリフルオロアルキルカルボン酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、芳香族カルボン酸イオン、芳香族スルホン酸イオン等が挙げられる。

【0114】

上記一般式(1)中、 X_2 、窒素原子、および炭素原子が形成する環は、5～7員環が好ましく、6員環、7員環がより好ましい。 Ar_2 は下記構造を有するものがより好ましい。

【0115】

【化7】



【0116】

C_Pは、アシルアセトアリニド類、ピラゾロトリアゾール類、ピラゾロン類、ピリドン類、バルビツール酸類、ピロロトリアゾール類、ナフトール類、フェノール類、またはイミダゾール類がより好ましい。X₂におけるQ¹は-O-、-S-、-N(R²²)-、-N=、または2価の複素環がより好ましく、Q⁵は-C(=O)-、または-SO₂-がより好ましい。さらに、これらの組み合わせが特に好ましい。

【0117】

上記一般式(1)で表されるアゾメチン色素前駆体としては、例えば、特願2000-18425号明細書の段落番号【0052】～段落番号【0070】に記載のものが挙げられる。

【0118】

前記脱保護剤は、酸、塩基、酸化剤、アルキル化剤、及び金属塩から選ばれる少なくとも1種である。酸としては、活性水素を有する化合物を広く用いることができる。ここにいう酸とは、広義の酸をいい、狭義の酸に加えてルイス酸も含まれる。酸としては、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、スルホン酸類、フェノール類、ナフトール類、カルボンアミド類、スルホンアミド類、ウレア類、チオウレア類、活性メチレン化合物類の有機酸が好ましい。塩基としては、第1～第3級アミン、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の有機塩基が好ましい。また、塩基としては、該塩基を発生する塩基プレカーサーも用いることができる。なお、ここにいう塩基とは広義の塩基をいい、狭義の塩基に加えて求核剤(ルイス塩基)も含まれる。塩基プレカーサーとは、加熱下で塩基を遊離する化合物をいい、

塩基と有機酸の塩等が挙げられる。塩基プレカーサーを構成している塩基としては、前記塩基で例示したものが好ましい。有機酸としては、一般的なブレンステッド酸、ルイス酸が使用可能である。また、脱炭酸反応により塩基を放出するカルボン酸も使用可能で、スルホニル酢酸、およびプロピオール酸等は特に脱炭酸反応が起こりやすいので好ましい。さらに、スルホニル酢酸やプロピオール酸は、芳香族性の置換基（アリール基や不飽和複素環基）を有していると、脱炭酸反応により促進されるので好ましい。スルホニル酢酸塩の塩基プレカーサーについては、特開昭59-168441号公報に、プロピオール酢酸の塩基プレカーサーについては、特開昭59-180537号公報に具体的に記載されている。

【0119】

酸化剤としては、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノ-1, 4-ベンゾキノン、テトラクロロ-1, 4-ベンゾキノンなどのキノン類、ニトロベンゼン、m-ニトロベンゼンスルホン酸などのニトロ化合物、ニトロソベンゼンなどのニトロソ化合物、トリフェニルカチオンなどのカチオン類、アゾジカルボン酸ジエチルなどのアゾ化合物、ジフェニルニトロキシド、ポルフィレキシド、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシドなどのニトロキシド類、ピリジン-N-オキシドなどのN-オキシド類、過塩素酸ナトリウム、過ヨウ素酸カリウム、m-クロロ過安息香酸などの過酸類、臭素、ヨウ素などのハロゲン類、次亜塩素酸ナトリウムなどの次亜塩素酸塩類、二酸化マンガンなどの金属酸化物等が挙げられる。尚、酸化剤は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。アルキル化剤としては、ヨウ化アルキル、臭化アルキルなどのハロゲン化アルキル、アルキル硫酸、スルホン酸エステルなどを挙げることができる。これらのアルキル基は、更に置換基を有していてもよく、置換基としては、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、アシル基などを挙げることができる。金属塩としては、酸として挙げた脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸の他に、メルカプト基、チオン基、イミノ基を含有する化合物の金属塩を挙げることができる。金属原子としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、銀などの1価の金属、亜鉛、マグネシウム、バリウム、カルシウム、アルミニウム、錫、チタン、ニッケル、コバルト、マ

ンガン、鉄などの多価の金属が挙げられる。特に、銀、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、カルシウムが好ましい。

【0120】

脱保護剤の含有量（モル）は、アゾメチン色素前駆体の含有量（モル）の0.1から100倍であることが好ましく、0.5から30倍であることがさらに好ましい。

【0121】

また、感光感熱記録層（a）において、発色成分Aとしてアゾメチン色素前駆体を用い、化合物Bとして重合性基を有する脱保護剤を用いることもできる。重合性基を有する脱保護剤としては、分子内にエチレン基等の重合性基を有する脱保護剤が好ましい。具体例としては、上記例示した脱保護剤に直接または連結基を介して重合性エチレン基、（メタ）アクリル基、または（メタ）アクリルアミド基等が置換した化合物が挙げられる。例えば、特願2000-18425号明細書の段落番号【0234】～段落番号【0238】に記載のものが挙げられる。

【0122】

その他の発色成分Aと、発色成分Aと反応して発色する化合物Bまたは化合物Cの組み合わせとしては、下記（ア）～（ソ）の組合せが挙げられる。なお、下記の組合せは、発色成分A、化合物Bまたは化合物Cの順に示した。

（ア）ベヘン酸銀、ステアリン酸銀のような有機酸金属塩と、プロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノンのような還元剤と、の組み合わせ。

（イ）ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄のような長鎖脂肪酸鉄塩と、タンニン酸、没食子酸、サリチル酸アンモニウムのようなフェノール類と、の組み合わせ。

（ウ）酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸などのニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀塩のような有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウムのようなアルカリ土類金属硫化物と、の組み合わせ、

又は、前記有機酸重金属塩と、s-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾンのような有機キレート剤と、の組み合わせ。

(エ) 銀、鉛、水銀、ナトリウム等の硫酸塩のような重金属硫酸塩と、ナトリウムテトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素のような硫黄化合物と、の組み合わせ。

(オ) ステアリン酸第二鉄のような脂肪酸第二鉄塩と、3, 4-ヒドロキシテトラフェニルメタンのような芳香族ポリヒドロキシ化合物と、の組み合わせ。

(カ) シュウ酸塩、シュウ酸水銀のような有機金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコールのような有機ポリヒドロキシ化合物と、の組み合わせ。

(キ) ペラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄のような脂肪酸第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体と、の組み合わせ。

(ク) カプロン酸鉛、ペラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛のような有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N-ドデシルチオ尿素のようなチオ尿素誘導体と、の組み合わせ。
(ケ) ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅のような高級脂肪酸重金属塩と、ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛と、の組み合わせ。

(コ) レゾルシンとニトロソ化合物との組み合わせのようなオキサジン染料を形成するもの。

(サ) ホルマザン化合物と還元剤および／または金属塩との組み合わせ。

(シ) 酸化型発色剤と酸化剤との組み合わせ。

(ス) フタロニトリル類とジイミノイソインドリン類との組み合わせ（フタロシアニンが生成する組み合わせ）。

(セ) イソシアナート類とジイミノイソインドリン類との組み合わせ（着色顔料が生成する組み合わせ）。

(ソ) 顔料プレカーサと酸または塩基の組み合わせ（顔料が生成する組み合わせ）。

【 0 1 2 3 】

上述した発色成分の組合せの中でも、電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の組み合わせ、ジアゾ化合物とカプラー化合物との組み合わせ、保護された色素前駆体と脱保護剤との組み合わせ、パラフェニレンジアミン誘導体またはパラアミノフェノール誘導体の酸化体前駆体とカプラー化合物との組合せが好ましい

。即ち、発色成分 A としては、電子供与性染料前駆体、ジアゾ化合物、保護された色素前駆体、または酸化体前駆体が好ましく、化合物 B または化合物 C としては、電子受容性化合物、カプラー化合物、または脱保護剤が好ましい。

【 0 1 2 4 】

次に、感光感熱記録層 (a) ~ (d) 中に使用する光重合開始剤について説明する。この光重合開始剤は、前記の感光感熱記録材料 (a) ~ (d) のいずれにも使用し、光露光することによりラジカルを発生して層内で重合反応を起こし、かつその反応を促進させることができる。この重合反応により記録層膜は硬化し、所望の画像形状の潜像を形成することができる。

【 0 1 2 5 】

上記光重合開始剤は、300 ~ 1000 nm に最大吸収波長を有する分光増感化合物と、該分光増感化合物と相互作用する化合物と、を含有するものであることが好ましいが、上記分光増感化合物と相互作用する化合物が、その構造内に 300 ~ 1000 nm に最大吸収波長を有する色素部とボレート部との両機能を併せ持つ化合物であれば、上記分光増感色素を用いなくてもよい。カラー画像を形成する場合には、これらを含む光重合開始剤を含有する感光感熱記録層を有する感光感熱記録材料を用いることが好適である。

【 0 1 2 6 】

300 ~ 1000 nm に最大吸収波長を有する分光増感化合物としては、この波長領域に最大吸収波長を有する分光増感色素が好ましい。上記波長領域にある分光増感色素から所望の任意の色素を選択し、用いる光源に適合するよう感光波長を調整する目的で使用するにより、高感度を得ることができ、また、画像露光に用いる光源に、青色、緑色、赤色の光源や赤外レーザー等を好適に選択することができる。従って、カラー画像を形成する場合には、イエロー、マゼンタ、シアンの各色相に発色する単色の感光感熱記録層を積層した感光感熱記録材料において、発色色相の異なる各単色層中に異なる吸収波長を有する分光増感色素を存在させ、その吸収波長に適合した光源を用いるにより、複数層積層した記録材料であっても、各層 (各色) が高感度で、かつ高鮮鋭な画像を形成するため、多色の感光感熱記録材料全体として、高感度化と高鮮鋭化を達成することが

できる。この分光増感色素の添加により所望の発色濃度をより低エネルギーで得ることができる。

【0127】

上記分光増感色素としては、公知の化合物を使用することができる。分光増感色素の具体例としては、後述する「分光増感化合物と相互作用する化合物」に関する特許公報や、「Research Disclosure, Vol. 200, 1980年12月、Item 20036」や「増感剤」(p.160~p.163、講談社；徳丸克己・大河原信／編、1987年)等に記載されたものを挙げることができる。具体的には、特開昭58-15603号に記載の3-ケトクマリン化合物、特開昭58-40302号に記載のチオピリリウム塩、特公昭59-28328号、同60-53300号に記載のナフトチアゾールメロシアニン化合物、特公昭61-9621号、同62-3842号、特開昭59-89303号、同60-60104号に記載のメロシアニン化合物が挙げられる。また、「機能性色素の化学」(1981年、CMC出版社、p.393~p.416)や「色材」(60〔4〕212-224(1987))等に記載された色素も挙げることができ、具体的には、カチオン性メチン色素、カチオン性カルボニウム色素、カチオン性キノンイミン色素、カチオン性インドリン色素、カチオン性スチリル色素が挙げられる。

【0128】

分光増感色素には、クマリン(ケトクマリンまたはスルホノクマリンも含まれる。)色素、メロスチリル色素、オキシノール色素、ヘミオキシノール色素等のケト色素；非ケトポリメチン色素、トリアリールメタン色素、キサンテン色素、アントラセン色素、ローダミン色素、アクリジン色素、アニリン色素、アゾ色素等の非ケト色素；アゾメチン色素、シアニン色素、カルボシアニン色素、ジカルボシアニン色素、トリカルボシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素等の非ケトポリメチン色素；アジン色素、オキサジン色素、チアジン色素、キノリン色素、チアゾール色素等のキノンイミン色素等が含まれる。また、特願2000-94431に記載の色素も用いることができる。

【0129】

上記分光増感色素を適宜使用することにより、光重合開始剤の分光感度を、紫外～赤外域に得ることができる。上記各種の分光増感色素は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。感光感熱記録層に用いる分光増感化合物は、感光感熱記録層の総重量に対し、0.1～5重量%の範囲で使用するが好ましく、0.5～2重量%の範囲で使用するがより好ましい。

【0130】

上記分光増感化合物と相互作用する化合物としては、前記化合物B中の光重合性基または化合物D（光重合性モノマー）と光重合反応を開始しうる化合物の中から、1種または2種以上の化合物を選択して使用することができる。特に、この化合物を上記の分光増感化合物と共存させることにより、その分光吸収波長領域の露光光源に効率よく感応するため、高感度化が図られ、かつ紫外～赤外領域にある任意の光源を用いてラジカルの発生を制御することができる。

【0131】

分光増感化合物と相互作用する化合物としては、有機ボレート塩化合物、または前記特願平11-36308号明細書の段落番号【0145】～段落番号【0151】に記載の化合物等が挙げられる。「分光増感化合物と相互作用する化合物」のうち、有機ボレート化合物、ベンゾインエーテル類、トリハロゲン置換メチル基を有するS-トリアジン誘導体、有機過酸化物またはアジニウム塩化合物が好ましく、有機ボレート化合物がより好ましい。「分光増感化合物と相互作用する化合物」を前記分光増感化合物と併用して用いることにより、露光時、その露光された部分に局所的に、かつ効果的にラジカルを発生させることができ、高感度化を図ることができる。

【0132】

有機ボレート化合物としては、特開昭62-143044号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号等に記載の有機ボレート化合物（以下、「ボレート化合物I」という場合がある。）、またはカチオン性色素から得られる分光増感色素系ボレート化合物（以下、「ボレート化合物II」という場合がある。）等が挙げられる。

【0133】

上記ボレート化合物 I の具体例としては、前記特願平 1 1 - 3 6 3 0 8 号明細書の段落番号 [0 1 5 4] ~ 段落番号 [0 1 6 3] に記載の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0 1 3 4】

また、前記「機能性色素の化学」(1981年、CMC出版社、p. 393~p. 416) や「色材」(60 [4] 212-224 (1987)) 等に記載されたカチオン性色素から得ることのできる分光色素系有機ボレート化合物(ボレート化合物 II) も挙げることができる。具体的には、300 nm 以上の波長領域、好ましくは 400~1100 nm の波長領域に最大吸収波長を有するカチオン性色素であれば、いずれも好適に用いることができる。中でも、カチオン性のメチン色素、ポリメチン色素、トリアリールメタン色素、インドリン色素、アジン色素、キサンテン色素、シアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダミン色素、アザメチン色素、オキサジン色素またはアクリジン色素等が好ましく、カチオン性のシアニン色素、ヘミシアニン色素、ローダミン色素またはアザメチン色素がより好ましい。上記有機カチオン性色素から得られるボレート化合物 II は、有機カチオン性色素と有機ホウ素化合物アニオンとを用い、欧州特許第 2 2 3, 5 8 7 A 1 号に記載の方法を参考にして得ることができる。カチオン性色素から得られるボレート化合物 II の具体例としては、前記特願平 1 1 - 3 6 3 0 8 号明細書の段落番号 [0 1 6 8] ~ 段落番号 [0 1 7 4] に記載の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0 1 3 5】

上記のボレート化合物 II は、前記の通り、多機能な化合物であるが、高い感度と十分な消色性を得る観点から、前記光重合開始剤には、分光増感化合物と、該分光増感化合物と相互作用する化合物と、を適宜組合わせて構成することが好ましい。この場合、光重合開始剤は、上記分光増感化合物とボレート化合物 I とを組合わせた光重合開始剤(1)、または上記ボレート化合物 I とボレート化合物 II とを組合わせた光重合開始剤(2)であることがより好ましい。この時、光重合開始剤中に存在する分光増感色素と有機ボレート化合物との使用比率が、高感度化と定着工程の光照射による十分な消色性を得る点で非常に重要となる。

【0 1 3 6】

上記光重合開始剤（１）の場合、光重合開始剤中には、光重合反応に必要な分光増感化合物／ボレート化合物Ⅰの比（＝１／１：モル比）に加え、さらに層内に残存する分光増感化合物を十分に消色するのに必要な量のボレート化合物Ⅰを添加することが十分な高感度化と消色性能を得る点から特に好ましい。即ち、分光増感色素／ボレート化合物Ⅰの比は、１／１～１／５０の範囲で使用することが好ましく、１／１．２～１／３０の範囲で使用することがより好ましいが、１／１．２～１／２０の範囲で使用することが最も好ましい。上記の比が、１／１未満では十分な重合反応性と消色性を得ることができず、１／５０を越えると、塗布適性が劣化するため好ましくない。

【0 1 3 7】

また、上記光重合開始剤（２）の場合には、ボレート化合物Ⅰとボレート化合物Ⅱとを、ボレート部位が色素部位に対して等モル比以上となるように組合わせて用いることが、十分な高感度化と消色性能を得る点から特に好ましい。ボレート化合物Ⅰ／ボレート化合物Ⅱの比は、１／１～５０／１の範囲で使用することが好ましく、１．２／１～３０／１の範囲で使用することがより好ましいが、１．２／１～２０／１の範囲で使用することが最も好ましい。上記の比が、１／１未満ではラジカルの発生が少なく、十分な重合反応性と消色性能が得られず、５０／１を越えると、十分な感度を得られなくなるため好ましくない。

【0 1 3 8】

光重合開始剤中の分光増感色素と有機ボレート化合物との総量は、重合性基を有する化合物の使用量に対し、０．１～１０ｗｔ％の範囲で使用することが好ましく、０．１～５ｗｔ％の範囲で使用することがより好ましいが、０．１～１ｗｔ％の範囲で使用することが最も好ましい。上記使用量が、０．１ｗｔ％未満では十分な効果を得ることができず、１０ｗｔ％を越えると、保存安定性が低下するとともに、塗布適性が低下するため好ましくない。

【0 1 3 9】

また、感光感熱記録材料（ａ）～（ｄ）の光重合性組成物には、重合反応を促進する目的で、さらに助剤として、酸素除去剤（oxygen scaveng

er) または活性水素ドナーの連鎖移動剤等の還元剤や連鎖移動的に重合を促進するその他の化合物を添加することもできる。上記酸素除去剤としては、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト、第 1 銀塩または酸素により容易に酸化されるその他の化合物が挙げられる。具体的には、N-フェニルグリシン、トリメチルパルピツール酸、N, N-ジメチル-2, 6-ジイソプロピルアニリン、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリン酸が挙げられる。さらに、チオール類、チオケトン類、トリハロメチル化合物、ロフィンダイマー化合物、ヨードニウム塩類、スルホニウム塩類、アジニウム塩類、有機過酸化物、アジド類等も重合促進剤として有用である。

【0140】

本発明に使用する感光感熱記録材料には、必要に応じて、保護層を設けることができる。保護層は、単層構造であってもよいし、二層以上の積層構造であってもよい。

【0141】

上記保護層に用いる材料としては、例えば、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子化合物、及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類などが挙げられる。

【0142】

前記保護層に用いる水溶性高分子化合物を架橋することにより、保存安定性をより一層向上させることもできる。この場合、前記架橋に用いる架橋剤としては、公知の架橋剤を使用することができ、具体的にはN-メチロール尿素、N-メ

チロールメラミン、尿素－ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロルヒドリンなどが挙げられる。

【 0 1 4 3 】

前記保護層には、更に公知の顔料、金属石鹼、ワックス、界面活性剤などを使用することもでき、公知のUV吸収剤やUV吸収剤プレカーサーを添加することもできる。前記保護層の塗布量としては、 $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.5 \sim 3 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【 0 1 4 4 】

また、本発明に使用する感光感熱記録材料は、イエロー、マゼンタ、シアンの3色の感光感熱記録層を支持体上に積層して、各感光感熱記録層にそれぞれ発色色相の異なる発色成分を含有するマイクロカプセルと、それぞれ異なる波長の光に感光する光重合性組成物と、を含有させることにより、カラー画像を形成することができる。上記光重合性組成物は、それぞれ異なる吸収波長を有する分光増感化合物を使用することにより、異なる波長の光に感光する光重合性組成物とすることができる。この場合、各色の感光感熱記録層間に中間層を設けることもできる。

【 0 1 4 5 】

上記カラー画像形成用の多層感光感熱記録材料の感光感熱記録層は、例えば、以下のようにして得ることができる。イエロー発色する発色成分を含有するマイクロカプセルと、光源の中心波長 λ_1 に感光する光重合性組成物と、を含有した第1の記録層を支持体上に設け、その層上に、マゼンタ発色する発色成分を含有するマイクロカプセルと、中心波長 λ_2 に感光する光重合性組成物と、を含有した第2の記録層を設け、さらにその層上に、シアン発色する発色成分を含有するマイクロカプセルと、波長 λ_3 に感光する光重合性組成物と、を含有した第3の記録層を設けて積層した感光感熱記録層より構成することができる。また、必要に応じて、保護層を設けたり、それぞれの記録層の間に中間層を設けた感光感熱記録層とすることもできる。なお、ここで、それぞれの光源の中心波長 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 は互いに異なる。

【 0 1 4 6 】

このカラー画像形成用の多層感光感熱記録材料を用いて画像形成する場合、露光工程で、各感光感熱記録層の吸収波長に適合した、波長の異なる複数の光源を用いて画像露光することにより、光源の吸収波長を有する記録層が選択的にそれぞれ潜像を形成するため、多色画像を高感度、かつ高鮮鋭に形成することができ、さらに受像材料に転写した後に、感光感熱記録層表面を光照射することにより、層内に残存する分光増感化合物をはじめとする光重合開始剤による地肌部の着色を消色することができるため、高いコントラストを有する高画質な画像を形成することができる。

【 0 1 4 7 】

本発明に使用する感光感熱記録材料では、電子供与性無色染料またはジアゾニウム塩化合物（以下、適宜、発色成分と称する）をマイクロカプセルに内包して使用する。マイクロカプセル化する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。

【 0 1 4 8 】

例えば、米国特許第 2 8 0 0 4 5 7 号、同 2 8 0 0 0 4 5 8 号に記載の親水性壁形成材料のコアセルベーションを利用した方法、米国特許第 3 2 8 7 1 5 4 号、英国特許第 9 9 0 4 4 3 号、特公昭 3 8 - 1 9 5 7 4 号、同 4 2 - 4 4 6 号、同 4 2 - 7 7 1 号等に記載の界面重合法、米国特許第 3 4 1 8 2 5 0 号、同 3 6 6 0 3 0 4 号に記載のポリマー析出による方法、米国特許第 3 7 9 6 6 6 9 号に記載のイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許第 3 9 1 4 5 1 1 号に記載のイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許第 4 0 0 1 1 4 0 号、同 4 0 8 7 3 7 6 号、同 4 0 8 9 8 0 2 号に記載の尿素-ホルムアルデヒド系、尿素ホルムアルデヒド-レゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許第 4 0 2 5 4 5 5 号に記載のメラミン-ホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシプロピルセルロース等の壁形成材料を用いる方法、特公昭 3 6 - 9 1 6 8 号、特開昭 5 1 - 9 0 7 9 号に記載のモノマーの重合による *in situ* 法、英国特許第 9 5 2 8 0 7 号、同 9 6 5 0 7 4 号に記載の電解分散冷却法、米国特許第 3 1 1 1 4 0 7 号、英国特許第 9 3 0 4 2 2 号に記載のスプレードライニング法等が挙げ

られる。

【0149】

マイクロカプセル化する方法はこれらに限定されるものではないが、本発明に使用する感光感熱記録材料においては、特に、発色成分をカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解または分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相と混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。即ち、短時間内に均一な粒径のカプセルを形成することができ、生保存性にすぐれた記録材料とすることができる。

【0150】

高分子物質のマイクロカプセル壁を形成するリアクタントは、油滴内部および／または油滴外部に添加される。高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等が挙げられる。中でも、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートが好ましく、ポリウレタン、ポリウレアが特に好ましい。上記の高分子物質は、2種以上併用して用いることもできる。また、前記水溶性高分子としては、例えば、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0151】

例えば、ポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合には、多価イソシアネートおよびそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、ポリオール、ポリアミン）を水溶性高分子水溶液（水相）またはカプセル化すべき油性媒体（油相）中に混合し、これらを乳化分散した後、加温することにより油滴界面で高分子形成反応が生じ、マイクロカプセル壁を形成することができる。上記多価イソシアネート及びそれと反応する相手のポリオール、ポリアミンとしては、米国特許第3281383号、同3773695号、同3793268号、特公昭48-40347号、同49-24159号、特開昭48-80191号、同4

8-84086号に記載されているものを使用することができる。

【0152】

発色成分を含有するマイクロカプセルを調製する際、内包する発色成分は、該カプセル中に溶液状態で存在していても、固体状態で存在していてもよい。また、上記溶媒としては、前記の光硬化性組成物の乳化分散させる場合に用いる溶媒と同様のものを用いることができる。電子供与性無色染料またはジアゾニウム塩化合物をカプセル中に溶液状態で内包させる場合、電子供与性無色染料またはジアゾニウム塩化合物を溶媒に溶解した状態でカプセル化すればよく、この場合、溶媒は電子供与性無色染料100重量部に対して、1～500重量部の範囲で使用する事が好ましい。また、カプセル化しようとする電子供与性無色染料またはジアゾニウム塩化合物の前記溶媒に対する溶解性が劣る場合には、溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。この低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が挙げられる。

【0153】

一方、用いる水相には水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに前記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、該水溶性高分子は分散を均一に、かつ容易にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで、更に均一に乳化分散し安定化させるためには、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤は周知の乳化用界面活性剤が使用可能である。また、界面活性剤を添加する場合には、界面活性剤の添加量は、油相の重量に対して0.1%～5%、特に0.5%～2%であることが好ましい。また、水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性またはノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈殿や凝集を起こさないものを好適に選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）等を挙げることができる。

【 0 1 5 4 】

前記したように、油相を混合する水相に保護コロイドとして含有させる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。アニオン性高分子としては、天然、合成のいずれのものも用いることができ、例えば、 $-COO-$ 、 $-SO^2-$ 基等を有するものが挙げられる。具体的には、アラビアゴム、アルギン酸、ペクチン等の天然物；カルボキシメチルセルロース、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導体、硫酸化デンプン、硫酸化セルロース、リグニンスルホン酸等の半合成品；無水マレイン酸系（加水分解物を含む）共重合体、アクリル酸系（メタクリル酸系）重合体および共重合体、ビニルベンゼンスルホン酸系重合体および共重合体、カルボキシ変成ポリビニルアルコール等の合成品が挙げられる。ノニオン性高分子としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。両性高分子としては、ゼラチン等が挙げられる。これらのうち、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコールが好ましい。上記水溶性高分子は 0.01～1.0 重量%の水溶液として用いられる。

【 0 1 5 5 】

感光感熱記録層中に含有させる発色成分をはじめとする全ての成分は、例えば、水溶性高分子、増感剤およびその他の発色助剤等とともに、サンドミル等の手段により固体分散して用いることもできるが、予め水に難溶性又は不溶性の高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤および／または水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いることがより好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることもできる。さらに、上記の発色成分をはじめとする全ての成分は、それぞれ別々に乳化分散することも、予め混合してから高沸点溶媒に溶解し乳化分散することも可能である。好ましい乳化分散粒子径は $1\ \mu m$ 以下である。

【 0 1 5 6 】

乳化は、上記成分を含有した油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水相を、高速攪拌、超音波分散等の通常の微粒子乳化に用いられる手段、例えば、

ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミルなど、公知の乳化装置を用いて容易に行うことができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために、乳化物を30～70℃に加温する。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行う等の必要がある。また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その発生の終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的の色素を内包したマイクロカプセルを得ることができる。

【0157】

本発明に使用する感光感熱記録材料では、マイクロカプセルの平均粒子径は20 μm 以下が好ましく、高解像度を得る観点から5 μm 以下であることがより好ましい。形成したマイクロカプセルが小さすぎると、一定固形分に対する表面積が大きくなり多量の壁剤が必要となるため、上記平均粒子径は0.1 μm 以上であることが好ましい。

【0158】

カラー画像を形成する場合、感光感熱記録材料の三色の色相に対応する感光感熱記録層は、支持体上にそれぞれの単色の感光感熱記録層を積層して構成され、その各感光感熱記録層には、それぞれ異なる色相に発色する電子供与性無色染料を含有するマイクロカプセルと、それぞれ最大吸収波長の異なる分光増感色素を含有する光硬化性組成物と、が含有され、光照射した際、その光源波長の違いにより感光し、多色画像を構成する。

【0159】

また、上記感光感熱記録層を構成する各単色の感光感熱記録層間に中間層を設けることもできる。中間層は、主にバインダーから構成され、必要に応じて、硬化剤やポリマーラテックス等の添加剤を含有することができる。

【0160】

本発明に使用する感光感熱記録材料において、保護層、感光感熱記録層、中間層等の各層に用いるバインダーとしては、前記光重合性組成物の乳化分散に用い

るバインダーと同様のもの、発色成分をカプセル化する際に用いる水溶性高分子のほか、ポリスチレン、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートやそれらの共重合体等のアクリル樹脂、フェノール樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、エチルセルロース、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の溶剤可溶性高分子、或いは、これらの高分子ラテックスを用いることもできる。中でも、ゼラチンおよびポリビニルアルコールが好ましい。

【0161】

本発明に使用する感光感熱記録材料の各感光感熱記録層には、塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止等の種々の目的で、種々の界面活性剤を用いることができる。界面活性剤としては、例えば、非イオン性界面活性剤であるサポニン、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンオキサイドのアルキルエーテル等のポリエチレンオキサイド誘導体やアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレナルキルフェニルエーテル類等のアニオン性界面活性剤、アルキルベタイン類、アルキルスルホベタイン類等の両性界面活性剤、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類等のカチオン性界面活性剤を用いることができる。

【0162】

さらに、感光感熱記録層には、これまで述べた添加剤等のほか、必要に応じて、他の添加剤を添加することができる。例えば、染料、紫外線吸収剤、可塑剤、蛍光増白剤、マット剤、塗布助剤、硬化剤、帯電防止剤、滑り性改良剤等を添加することもできる。上記各添加剤の代表例は、「Research Disclosure, Vol. 176」(1978年12月、Item 17643)および「同Vol. 187」(1979年11月、Item 18716)に記載されている。

【0163】

本発明に使用する感光感熱記録材料では、感光感熱記録層、中間層、保護層等

の各層に必要な応じて硬化剤を併用することができる。特に、保護層中に硬化剤を併用し、保護層の粘着性を低減することが好ましい。硬化剤としては、例えば、写真感光材料の製造に用いられる「ゼラチン硬化剤」が有用であり、例えば、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系の化合物、米国特許第 3 6 3 5 7 1 8 号等に記載の反応性のハロゲン化合物、米国特許第 3 6 3 5 7 1 8 号等に記載の反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物、米国特許第 3 0 1 7 2 8 0 号等に記載のアジリジン系化合物、米国特許第 3 0 9 1 5 3 7 号等に記載のエポキシ系化合物、ムコクロル酸等のハロゲノカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等のジオキサン類、米国特許第 3 6 4 2 4 8 6 号や米国特許第 3 6 8 7 7 0 7 号に記載のビニルスルホン類、米国特許第 3 8 4 1 8 7 2 号に記載のビニルスルホンブレカーサー類、米国特許第 3 6 4 0 7 2 0 号に記載のケトビニル類を用いることができ、また、無機硬化剤として、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、硼酸等も用いることができる。中でも、1, 3, 5-トリアクロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、1, 2-ビスビニルスルホニルメタン、1, 3-ビス(ビニルスルホニルメチル)プロパノール-2、ビス(α -ビニルスルホニルアセトアミド)エタン、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン・ナトリウム塩、2, 4, 6-トリエチレニミノー-s-トリアジンや硼酸等の化合物が好ましい。上記硬化剤は、バインダーの使用量に対して、0.5~5重量%の範囲で添加することが好ましい。

【0164】

本発明に使用する感光感熱記録材料は、感光感熱記録層用塗布液、熱接着層用塗布液等を前記各構成成分を必要に応じて溶媒中に溶解する等の手段により調製した後に、各塗布液を順次、所望の支持体上に塗布、乾燥することで得ることができる。

【0165】

塗布液の調製に使用できる溶媒としては、水；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、メチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール等のアルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライド等のハロゲン系溶剤；アセトン、シクロヘキサノン

、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸メチルセロソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル；トルエン；キシレン等の単独物、およびこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。中でも、水が特に好ましい。

【0166】

感光感熱記録層用塗布液を支持体上に塗布するには、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、ロールドクターコーター、リバースロールコーター、トランスファーロールコーター、グラビアコーター、キスロールコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター等を用いることができる。塗布方法としては、「Research Disclosure, Vol. 200」（1980年12月、Item 20036 XV項）を参考に塗布することができる。感光感熱記録層の層厚としては、0.1～50 μm の範囲であることが好ましく、5～35 μm の範囲であることがより好ましい。

【0167】

本発明に使用する感光感熱記録材料に用いる支持体としては、紙、コーティツドペーパー、ラミネート紙等の合成紙；ポリエチレンテレフタレートフィルム、3酢酸セルロースフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム等のフィルム；アルミニウム、亜鉛、銅等の金属板；または、これらの支持体表面に表面処理、下塗、金属蒸着処理等の各種処理を施したもの等を挙げることができる。さらに、「Research Disclosure, Vol. 200」（1980年12月、Item 20036 XVI項）の支持体も挙げることができる。また、支持体自体が弾性を有するポリウレタンフォームやゴム等のシートを用いることもできる。またさらに、必要に応じて、用いる支持体の表面にはアンチハレーション層を、裏面にはスベリ層、アンチスタチック層、カール防止層、粘着剤層等を設けることができる。

【0168】

本発明では、上述の感光感熱記録層（a）～（d）を備えた感光感熱記録材料のほかに、（e）熱応答性マイクロカプセルに内包された酸化体前駆体Eと、該熱応答性マイクロカプセル外部に在って前記酸化体前駆体Eと反応して酸化体Fを生成する活性化剤G、及び該酸化体Fとカップリング反応して色素を形成する

色素形成カプラーHを含む感光感熱記録層であって、光照射により被照射部分が硬化する光硬化性の感光感熱記録層、(f)熱応答性マイクロカプセルに外部に在る酸化体前駆体Eと、該熱応答性マイクロカプセルに内包された前記酸化体前駆体Eと反応して酸化体Fを生成する活性化剤G、及び該酸化体Fとカップリング反応して色素を形成する色素形成カプラーHを含む感光感熱記録層であって、光照射により被照射部分が硬化する光硬化性の感光感熱記録層を備えた感光感熱記録材料も好適に使用することができる。

【0169】

上記感光感熱記録層(e)は、所望の画像形状に露光することにより照射部分が硬化し、所望の画像形状の潜像を形成する。次いで、加熱することにより未露光部分に存在する活性化剤Gが記録材料内を移動し、カプセル内の酸化体前駆体Eと反応して酸化体Fを生成する。生成された酸化体Fは色素形成カプラーHとカップリング反応して色素を形成する(発色する)。従って、上記感光感熱記録層(e)は、露光部では発色せず、未露光部の硬化されなかった部分が発色し画像を形成するポジ型の感光感熱記録層である。例えば、具体的態様として、特願平11-324548号に記載の、マイクロカプセルに内包されたパラフェニレンジアミン誘導体またはパラアミノフェノール誘導体の酸化体前駆体と色素形成カプラー、マイクロカプセル外部に在ってこれら酸化体前駆体と反応してパラフェニレンジアミン誘導体またはパラアミノフェノール誘導体の酸化体を生成する活性化剤、光重合性モノマー、及び光重合開始剤を含有する感光感熱記録層が挙げられる。この感光感熱記録層においては、露光により光重合性モノマーが重合して硬化し、潜像が形成される。その後、加熱により未露光部分に存在する活性化剤が記録材料内を移動し、マイクロカプセル内のパラフェニレンジアミン誘導体またはパラアミノフェノール誘導体の酸化体前駆体と反応し、マイクロカプセル内で発色現像主薬であるパラフェニレンジアミン誘導体またはパラアミノフェノール誘導体の酸化体が生成する。この発色現像主薬の酸化体はマイクロカプセル内の色素形成カプラーと更に反応し、発色する。従って、露光部の硬化した潜像部分は発色せず、硬化されなかった部分のみが発色し、コントラストの高い鮮明なポジ画像を形成することができる。

【0170】

上記感光感熱記録層（f）は、所望の画像形状に露光することにより照射部分が硬化し、所望の画像形状の潜像を形成する。次いで、加熱することにより未露光部分に存在する酸化体前駆体Eが記録材料内を移動し、カプセル内の活性化剤Gと反応して酸化体Fを生成する。生成された酸化体Fは色素形成カプラーHとカップリング反応して色素を形成する（発色する）。従って、上記感光感熱記録層（f）は、露光部では発色せず、未露光部の硬化されなかった部分が発色し画像を形成するポジ型の感光感熱記録層である。例えば、具体的態様として、特願平11-324548号に記載の、マイクロカプセル外部に在るパラフェニレンジアミン誘導体またはパラアミノフェノール誘導体の酸化体前駆体、マイクロカプセルに内包されたこれら酸化体前駆体と反応してパラフェエレンジアミン誘導体またはパラアミノフェノール誘導体の酸化体を生成する活性化剤と色素形成カプラー、光重合性モノマー、及び光重合開始剤を含有する感光感熱記録層が挙げられる。この感光感熱記録層においては、露光により光重合性モノマーが重合して硬化し、潜像が形成される。その後、加熱により未露光部分に存在するパラフェニレンジアミン誘導体またはパラアミノフェノール誘導体の酸化体前駆体が記録材料内を移動し、マイクロカプセル内の活性化剤と反応し、マイクロカプセル内で発色現像主薬であるパラフェニレンジアミン誘導体またはパラアミノフェノール誘導体の酸化体が生成する。この発色現像主薬の酸化体はマイクロカプセル内の色素形成カプラーと更に反応して発色する。従って、露光部の硬化した潜像部分は発色せず、硬化されなかった部分のみが発色し、コントラストの高い鮮明なポジ画像を形成することができる。

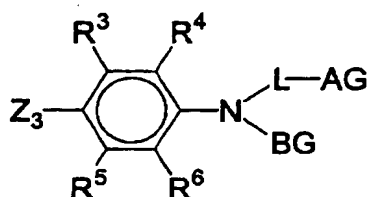
【0171】

以下に、上記感光感熱記録層（e）、（f）を構成する構成成分について、詳述する。感光感熱記録層（e）、（f）中において生成する酸化体Fは発色現像主薬の酸化体であり、酸化体前駆体Eとしては下記一般式（2）で表される化合物を用いることができる。

【0172】

【化 8】

一般式 (2)



【0173】

式中、Z₃は水酸基または-NR₁R₂を表し、ここでR₁およびR₂はそれぞれアルキル基またはアリール基を表す。R₁およびR₂の例としてはメチル基、エチル基、プロピル基（ドデシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-シアノエチル基、シアノメチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2-（メチルスルホニルアミノ）エチル基、フェニル基、ナリル基などが挙げられる。R₁とR₂が結合してヘテロ環を形成してもよい。この場合、5員環、6員環、7員環が好ましい。また、Z₃が水酸基の場合にはこれを必要によって保護して使用することもできる。R₃、R₄、R₅およびR₆はそれぞれ水素原子または置換基を表すが、これらが置換基を表す場合には、R₃、R₄、R₅およびR₆として好ましい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、カルボンアミド基、スルホシアミド基、アルコキシ基、テリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、スルホエル基、アルコキシカルボエル基、アリエルオキシカルボニル基、アシル基、ウレイド基、ウレタン基、又は、アシルオキシ基等が挙げられる。R₁とR₃、R₁とR₅、R₂とR₃、R₂とR₅は、互いに結合してヘテロ環を形成してもよい。この場合、5員環、6員環、7員環が好ましい。さらに、R₃とR₄、R₅とR₆も互いに結合して環を形成してもよく、この場合ヘテロ環であっても炭素環であってもよく、飽和、部分不飽和、完全不飽和のいずれでもよく、環員数はそれぞれ5、6または7が好ましい。

【0174】

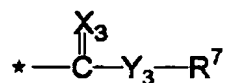
-L-AGは、保護基に相当し、AGは活性化剤と相互作用しうる基を表す。その例としては、カルボキシルグループ、チオカルボニルグループ、セレノカル

ボニルグループ、テルロカルボニルグループ、チオエーテルグループ、セレンエーテルグループ、アミノグループ、エーテルグループ、ヒドロキシ（含：エノール、フェノール）グループ、カルボアミドグループ、ポリエーテルグループ、クラウンエーテルグループ、アゾグループ、ヒドロキシイミノグループ、イミノグループ、カルボニルグループ、窒素原子やイオウ原子を環内に含むヘテロ環グループなどが挙げられ、カルボキシルグループ、チオカルボニルグループ、チオエーテルグループ、アミノグループ、ヒドロキン（含：エノール、フェノール）グループ、ポリエーテルグループ（クラウンエーテルグループ、ヒドロキシイミノグループ、イミノグループ、窒素原子やイオウ原子を環内に含むヘテロ環グループ）がより好ましく、カルボキシルグループ、チオカルボニルグループ、アミノグループ、ヒドロキシイミノグループ、窒素原子やイオウ原子を環内に含むヘテロ環グループがさらに好ましく、これらを組み合わせて複数有するものも好ましい。AGとして最も好ましいのは一般式（3）を部分構造として有するものである。

【0175】

【化9】

一般式（3）



【0176】

上記一般式（3）において、*はLに結合する部分を表し、X₃はイオウ原子、セレン原子、または=NOH基を表し、Y₃はイオウ原子、酸素原子（=N（R₈）-、-C（R₉）（R₁₀）-を表す。Y₃としてはイオウ原子、酸素原子、-N（R₈）-がより好ましい。R₇はアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。R₈、R₉、R₁₀はそれぞれアルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。R₇とR₈、R₇とR₉、R₇とR₁₀およびR₉とR₁₀は互いに結合して環を形成してもよい。この場合の環員数としては5、6または7が好ましい。

【0177】

Lは一般式(2)で表される化合物と活性化剤の相互作用の結果として、一般式(2)の窒素原子から結合電子対を伴って離脱する基を表す。Lは好ましくはイオウ原子、 $-N(R^{41})-$ または $-C(R^{42})(R^{43})-$ であり、 R^{41} はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基または単なる結合手を表す。 R^{41} はAGと結合して環を形成してもよく、その場合、好ましい環員数は5、6または7である。 R^{42} および R^{43} はそれぞれアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、トリフルオロメチル基、スルホニル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、アミド基、スルファモイル基、アシル基または単なる結合手を表し、 R^{42} と R^{43} 、 R^{42} とAG、 R^{43} とAGは互いに結合して環を形成してもよく、その場合、好ましい環員数は5、6または7である。 R^{42} と R^{43} の少なくとも一方はハメットの σ_p (シグマパラ)値で+0.3以上の基(シアノ基、トリフルオロメチル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基(アシル基など)であることが好ましい。

【0178】

BGはブロック基であり、色素形成の過程で離脱する基を表す。BGは一般式(2)で表される化合物を安定化する機能も有しており、この要請から電子吸引力基が好ましい。BGとして好ましいのは一般式(4)で表される基である。

【0179】

【化10】

一般式(4)



【0180】

一般式(4)において、**は一般式(2)においてBGが窒素原子に結合する位置を表す。Wは電子吸引力を有する2価の基であり、 $-SO_2-$ 、 $-CON(R^{45})-$ 、 $-COO-$ または $-SO_2N(R^{45})-$ である。 R^{45} は水素原子、アルキル基またはアリール基を表すが、好ましくは水素原子である。Wとしては $-CON(R^{45})-$ が最も好ましい。 R^{44} は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基またはアルコキシ基を表すが、アルキル基、アリール基がより好ま

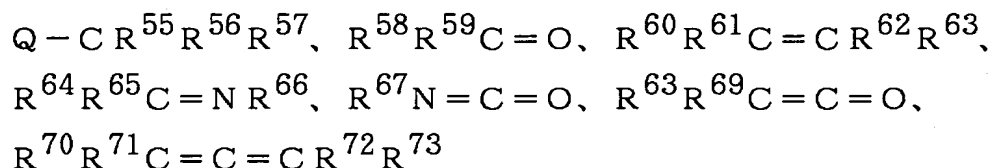
しく、アルキル基が最も好ましい。

【0181】

また、上記酸化体前駆体Eは1色当り、好ましくは0.01～5mmol/m²、より好ましくは0.1～2mmol/m²の範囲で用いられる。なお、一般式(2)で表される酸化体前駆体Eの具体例については、特願平11-324548号の段落番号[0015]～[0023]に記載されている。

【0182】

次に、活性化剤Gについて述べる。活性化剤Gはパラフェニレンジアミン誘導体またはパラアミノフェノール誘導体の酸化体前駆体と反応して、パラフェニレンジアミン誘導体またはパラアミノフェノール誘導体の酸化体を生成させるものである。その例として求電子剤が挙げられ、特に求電子剤中に含まれる炭素原子に対する、酸化体前駆体の求核置換反応または求核付加反応を利用するものが好ましい。その例としては下記一般式の構造を有するものが挙げられる。

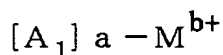


式中、Qは、一般式(2)で表される酸化体前駆体EのAGによる、Qの結合した炭素原子に対する求核反応を受けて離脱する原子または基である。Qの例としては、ハロゲン原子、アルキルスルホキシキシル基、アリースルホキシキシル基、カルバモイルオキシキシル基が挙げられる。R⁵⁵～R⁷³は水素原子または置換基であるがR⁶⁰～R⁶³とのうち（少なくとも1つは電子吸引性基である。R⁵⁵～R⁵⁷、R⁵⁸～R⁵⁹、R⁶⁴～R⁶⁶のうちそれぞれ少なくとも1つ、および、R⁶⁰～R⁶³のうちの少なくとも2つは電子吸引性基であることが好ましい。また、少なくとも1つの重合性の基を有することが好ましい。

【0183】

活性化剤Gのもう1つの好ましい例は一般式(5)で表される化合物である。

一般式(5)



一般式(5)において、Mはb価の電荷を有する金属原子を表し、aは0～7

の整数を表す。Mとして好ましい金属原子としてはチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、水銀、スズ、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、鉛、ウランが挙げられる。

【0184】

A_1 は金属原子の電荷を中和する原子団を表し、 A_1 の好ましい基としてはカルボン酸類アニオン、スルホン酸類アニオン、硫酸モノエステル類アニオン、リン酸ジエステル類アニオン、 β -ケトエステル類アニオン、 β -ジケトン類アニオン、オキシム類アニオン、ヒドロキサム酸類アニオン、テトラフェニルホウ酸アニオンなどの有機アニオンの他、6フッ化リンアニオン、4フッ化ホウ素アニオンなどの無機アニオンも好ましく用いることができる。

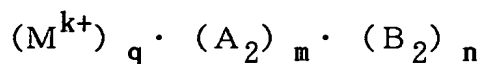
【0185】

一般式(5)において、 $b=0$ のとき、 A_1 はMの電荷を中和する必要はなく、 a は0～6を表す。このときの A_1 としてはトリフェニルホスフィンなどのホスフィン類が好ましく用いることができる。なお、上述の活性化剤Gの具体例については、特願平11-324548号の段落番号[0025]、[0029]～[0032]に記載されている。

【0186】

活性化剤Gの更にもう1つの好ましい例は一般式(6)で表される化合物である。

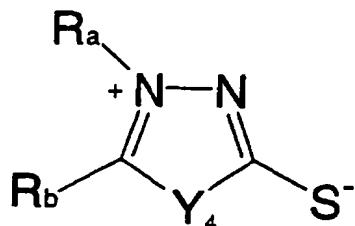
一般式(6)



一般式(6)において、Mはk価の電荷を有する金属原子を表し、kは0～7の整数を表し、 q は1～24の整数を表す。 A_2 は1～7価の陰電荷を有し、金属原子Mの電荷を中和する原子団を表し、 m は0～24の整数を表す。 m が2以上のとき、それぞれの A_2 は同じでも異なってもよく、互いに結合した構造を有していてもよい。 B_2 は下記一般式(7)により表される原子団であり、 n は1～24の整数を表す。

【0187】

【化11】



【0188】

(一般式(7)において、 Y_4 はO、S、または $N-R_c$ を表し、 R_a 及び R_c は置換基を表し、 R_b は水素原子または置換基を表す。)

n が2以上のとき、それぞれの B_2 は同じでも異なってもよく、互いに結合した構造を有していてもよい。また、一般式(6)で表される化合物には、更に実質的に他の電荷を中和しない他の原子団が結合していてもよい。

【0189】

次に、色素形成カプラーHとしては、ハロゲン化銀写真感光材料の分野において、4当量カプラーと、2当量カプラーと称されているものがいずれも用いることができるが、2当量カプラーの方がより好ましく用いることができる。但し、一般式(2)で表される酸化体前駆体Eにおいて、BG中のWが $-SO_2-$ の場合、4当量カプラーと組み合わせることが好ましい。このような色素形成カプラーHに関しては、特開平08-286340号公報におけるカプラーに関する記載を適用でき、引用されているカプラーを好ましく用いることができ、また、より好ましい例に関しても同様である。特開平08-286340号公報において具体的化合物例として掲げてあるものも、より好ましく使用することができる例である。

【0190】

酸化体前駆体Eと色素形成カプラーHとは任意のモル比で用いることができるが、好ましくはモル比(発色剤前駆体/色素形成カプラー)で0.01~100であり、さらに好ましくは0.1~10であり、最も好ましくは0.5~5で

ある。また、酸化体前駆体 E と活性化剤 G とは任意のモル比で使うことができるが、好ましくはモル比（活性化剤／酸化体前駆体）で 0.1 ～ 100 が好ましく、さらに好ましくは 0.2 ～ 50、最も好ましくは 0.5 ～ 50 である。酸化体前駆体 E と活性化剤 G および色素形成カプラー H はそれぞれ 2 種類以上を混合して用いてもよい。

【0191】

感光感熱記録層（b）～（d）と同様に、上記感光感熱記録層（e）、（f）に光重合性化合物 D 及び光重合開始剤を添加することにより、光硬化性の感光感熱記録層とすることができる。また、酸化体前駆体 E、活性化剤 G、及び色素形成カプラー H のいずれかが重合性基を有することによっても、光硬化性の感光感熱記録層とすることができる。また、光重合性化合物として、酸化体 F 及び色素形成カプラー H のいずれかと大きな相互作用を有する光重合性化合物 D_p を用いることにより、ネガ画像を得ることもできる。

【0192】

なお、光重合性化合物 D、光重合開始剤については、上記感光感熱記録層（b）～（d）と同様のものを使うことができる。また、感光感熱記録層の添加剤、感光感熱記録層以外の層構成、及びマイクロカプセル化の方法等は、すでに述べた通りである。

【0193】

【発明の効果】

本発明の画像記録装置では、加熱現像により現像を行い、光を照射する光定着により現像された画像を定着するので、処理液や受像部材が不要である。即ち、本発明の画像記録装置は、完全ドライシステムで画像を記録することができ、且つ画像記録の際に廃棄物が発生しない、という効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】第 1 の実施の形態に係る画像記録装置の構成を示す概略図である。

【図 2】第 1 の実施の形態に係る画像記録装置の光ビーム走査装置の構成を示す概略図である。

【図 3】第 2 の実施の形態に係る画像記録装置の構成を示す概略図である。

【図 4】加熱装置の他の構成例を示す概略図である。

【図 5】加熱装置の他の構成例を示す概略図である。

【図 6】加熱装置の他の構成例を示す概略図である。

【図 7】加熱装置の他の構成例を示す概略図である。

【図 8】加熱装置の他の構成例を示す概略図である。

【図 9】加熱装置の他の構成例を示す概略図である。

【図 10】加熱装置の他の構成例を示す概略図である。

【図 11】加熱装置の他の構成例を示す概略図である。

【図 12】加熱装置の他の構成例を示す概略図である。

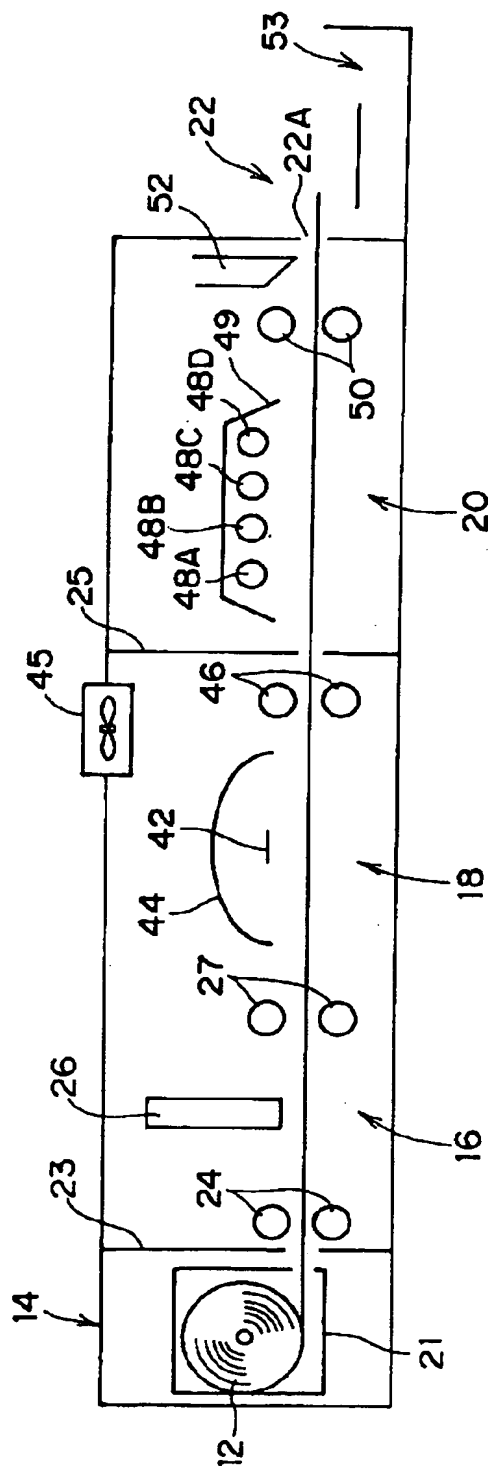
【符号の説明】

- 1 2、1 2 S 感光感熱記録材料
- 1 4 収納部
- 1 6 光記録部
- 1 8 加熱現像部
- 2 0 光定着部
- 2 2 排出部
- 2 2 A 排出口
- 2 6 光ビーム走査装置
- 4 2 遠赤外線ヒータ
- 4 8 A、4 8 B、4 8 C、4 8 D 定着光源
- 5 2 カッタ
- 5 3 排出トレイ
- 8 0 露光ドラム
- 8 2、8 4 ニップローラ
- 8 6 加熱ドラム
- 8 8 押圧ローラ

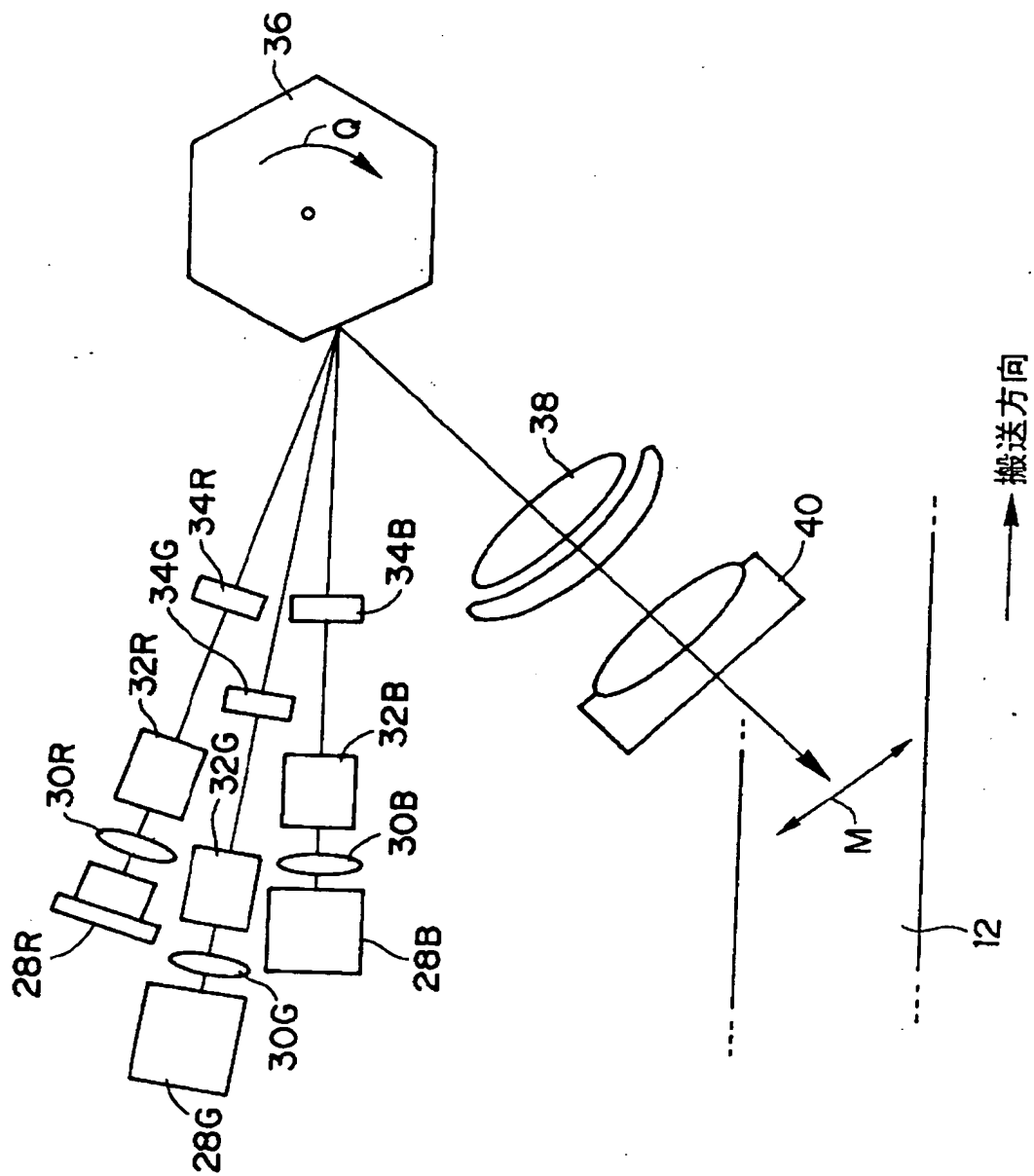
【書類名】

図面

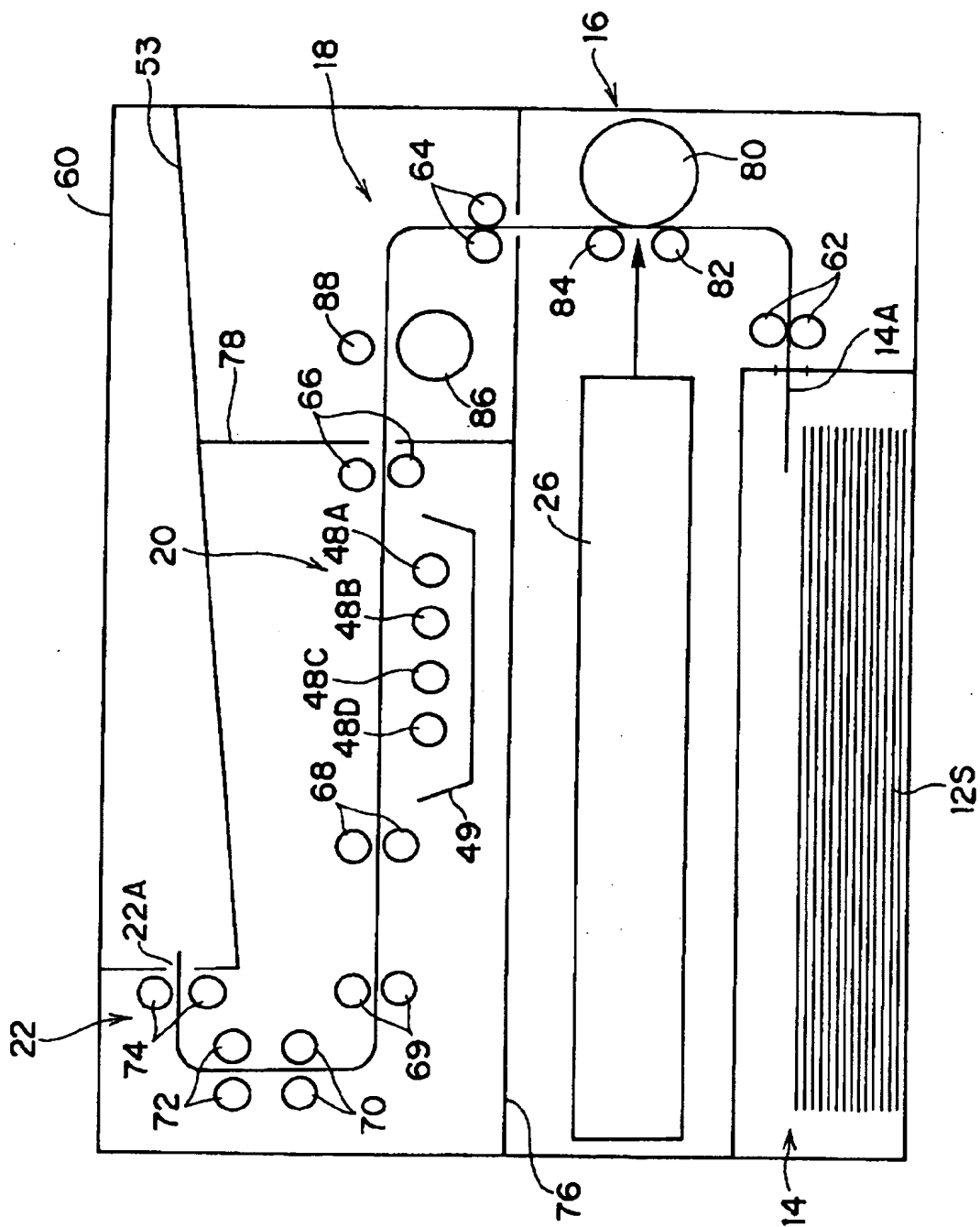
【図 1】



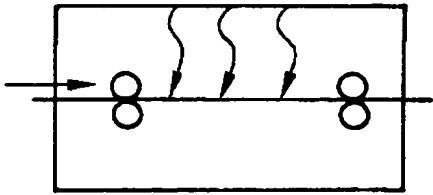
【図 2】



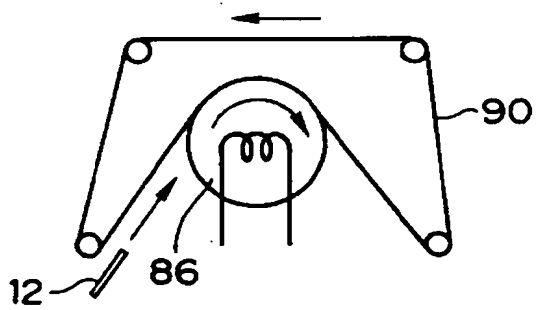
【図 3】



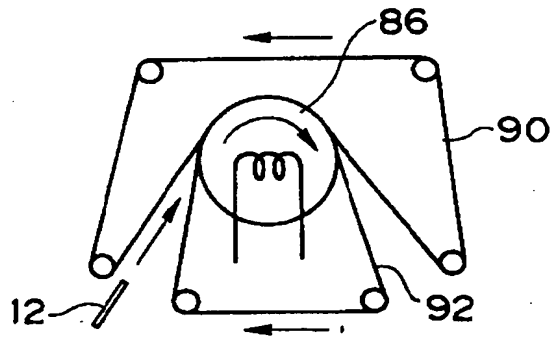
【図 4】



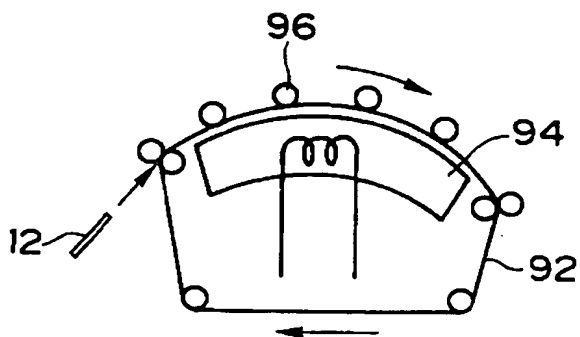
【図 5】



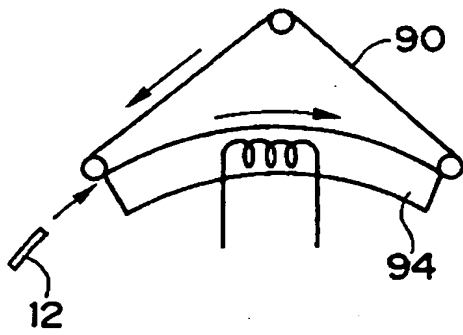
【図 6】



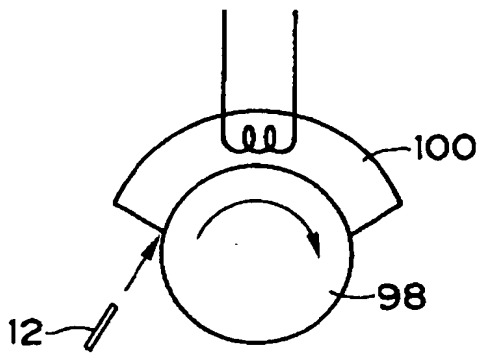
【図 7】



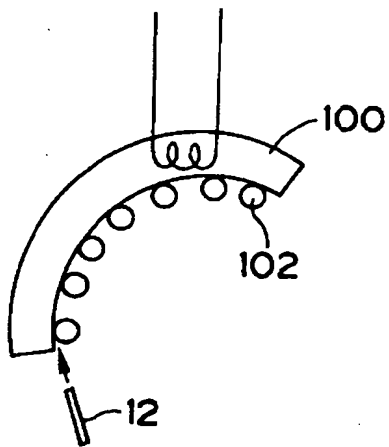
【图 8】



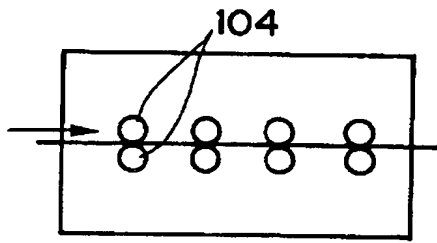
【图 9】



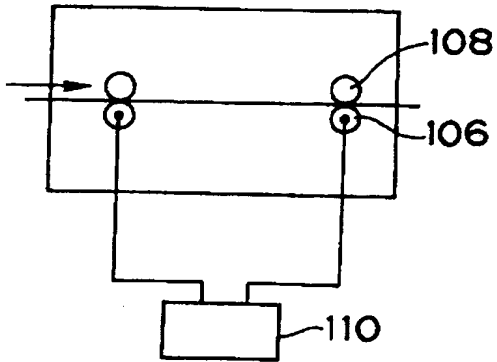
【图 10】



【図 1 1】



【図 1 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 完全ドライシステムで、廃棄物が発生しない画像記録装置を提供する。

【解決手段】 画像記録装置のハウジング内部に、感光感熱記録材料 1 2 を収納する収納部 1 4、収納部 1 4 から供給された感光感熱記録材料 1 2 を露光して潜像を記録する光記録部 1 6、加熱により潜像を現像する加熱現像部 1 8、光を照射して現像された画像を定着する光定着部 2 0、及び画像が記録された感光感熱記録材料 1 2 が排出される排出部 2 2 を設ける。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社